

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Francesco MASI, et al.

GAU: 1754

SERIAL NO: 10/670,211

EXAMINER:

FILED: September 26, 2003

FOR: CATALYTIC COMPOSITION FOR THE (CO) POLYMERIZATION OF ALPHA-OLEFINS

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
Application No. _____ Date Filed _____
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

Italy

APPLICATION NUMBER

MI2002A 002054

MONTH/DAY/YEAR

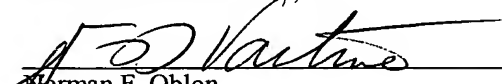
September 27, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. _____ filed _____; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) _____
☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Norman F. Oblon
Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

Frederick D. Vastine
Registration No. 27,013



Ministero delle Attività Produttive
Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività
Ufficio Italiano Brevetti e Marchi
Ufficio G2



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

N.

MI2002 A 002054

Invenzione Industriale

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

Roma, li **24 OTT. 2003**

per IL DIRIGENTE
Paola Giuliano
.....
D.ssa Paola Giuliano

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione POLIMERI EUROPA S.p.A.
 Residenza BRINDISI - Via E. Fermi, 4 codice 0170
 2) Denominazione _____
 Residenza _____ codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome CIONI Paolo e ALTRI cod. fiscale 07562850151
 denominazione studio di appartenenza ENITECNOLOGIE SpA - BREVETTI E LICENZE
 via F. MARITANO n. 26 città S. DONATO MILANESE cap 20097 (prov) MI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario VEDI SOPRA

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) _____ gruppo/sottogruppo _____/_____/_____

"COMPOSIZIONE CATALITICA PER LA (CO)POLIMERIZZAZIONE DELLE ALFA-OLEFINE"

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☐

SE ISTANZA: DATA ____/____/____ N° PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) MAZI Francesco 3) SANTI Roberto
 2) SOMMAZZI Anna 4) _____

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

1) NESSUNA _____
 2) _____

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data N° Protocollo

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione _____

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 2 PROV n. pag. 168 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) ...
 Doc. 2) 0 PROV n. tav. 100 disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) ...
 Doc. 3) 1 RIS ~~designazione inventore~~ riferimento procura generale ...
 Doc. 4) 1 RIS designazione inventore ...
 Doc. 5) 0 RIS documenti di priorità con traduzione in italiano ...
 Doc. 6) 0 RIS autorizzazione o atto di cessione ...
 Doc. 7) 0 nominativo completo del richiedente

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data N° Protocollo

8) attestati di versamento, totale xx Euro 472,56.- (Quattrocentosettantadue/56.-) obbligatorio

COMPILATO IL 25/09/2002

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

IL MANDATARIO Dott. Paolo CIONI

CONTINUA SI/NO NO

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO LSI

CAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANO

MILANO

codice 1515

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2002A 002054

Reg. A.

L'anno DUEMILADUE

VEDETTESSETTE

del mese di SETTEMBRE

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda di n. _____

00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

dell'Ufficio

L'UFFICIALE ROGANTE

M. CORTONESI

REG. A

DATA DI DEPOSITO 27/09/2002

NUMERO BREVETTO 1

DATA DI RILASCIO 11/11/1991

D. TITOLO

"COMPOSIZIONE CATALITICA PER LA (CO)POLIMERIZZAZIONE DELLE ALFA-OLEFINE"

L. RIASSUNTO

Composizione catalitica per la (co)polimerizzazione di etilene e delle altre α -olefine, comprendente un complesso metallocenico di un metallo M del gruppo 4 della tavola periodica o il prodotto ottenibile dalla combinazione di questo con un adatto attivatore, in cui detto complesso metallocenico comprende almeno un gruppo ciclopentadienilico e almeno un gruppo organico idrocarbilico insaturo legato al metallo M, avente la seguente formula (II):



in cui:

A rappresenta una qualsiasi unità monomerica derivata da un gruppo vinilaromatico polimerizzabile mediante polimerizzazione anionica, avente da 6 a 20 atomi di carbonio;

D rappresenta una qualsiasi unità monomerica derivata da una diolefina coniugata polimerizzabile mediante polimerizzazione anionica, avente da 4 a 20 atomi di carbonio;

U rappresenta una qualsiasi generica unità monomerica opzionale derivata da un composto insaturo co-polimerizzabile con una qualsiasi delle suddette diolefine coniugate D o composti vinilaromatici A;

R' rappresenta idrogeno oppure un gruppo idrocarbilo avente da 1 a 20 atomi di carbonio.

ciascun indice "x" e "y" può essere indipendentemente zero o un numero intero, purché la somma ($x + y$) sia uguale o maggiore di 2, preferibilmente compresa tra 2 e 50, più preferibilmente tra 2 e 25;

"z" può essere zero oppure un numero intero compreso tra 1 e 20.



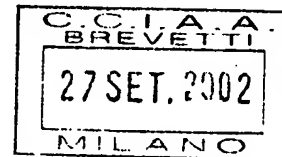
M. DISEGNO

92

COMPOSIZIONE CATALITICA PER LA (CO)POLIMERIZZAZIONE DELLE
ALFA-OLEFINE

POLIMERI EUROPA S.p.A. , Via E. Fermi, 4 - BRINDISI

*** **



DESCRIZIONE

MI 2002A 0 0 2 0 5 4

La presente invenzione riguarda una composizione catalitica per la (co)polimerizzazione delle alfa-olefine.

Più in particolare, la presente invenzione riguarda una composizione catalitica basata su complessi metallocenici comprendenti gruppi idrocarbilici stabilizzanti, e un processo di (co)polimerizzazione delle α -olefine in presenza di detta.

E' generalmente noto nella tecnica che catalizzatori ad elevata attività e selettività nella polimerizzazione delle α -olefine possono essere ottenuti dalla combinazione di un ossiderivato organico dell'alluminio (in particolare, metilalluminossano polimerico o MAO) con un derivato η^5 -ciclopentadienilico (metallocene) di un metallo di transizione del gruppo 4 della tavola periodica degli elementi (nella forma approvata dalla IUPAC e pubblicata dalla "CRC Press Inc." nel 1989). Numerosi sono state le pubblicazioni relative alla preparazione e l'utilizzo di tali metalloceni, a partire dagli anni '80; tra le prime si rimanda alla descrizione di H. Sinn, W. Kaminsky, in Adv. Organomet. Chem., vol. 18 (1980), pag. 99 e al brevetto U.S. 4.542.199.

Più recentemente sono stati sviluppati catalizzatori di tipo metallocenico capaci di polimerizzare le olefine anche in assenza di composti organoossigenati di alluminio e comunque tali da risultare in una minore concentrazione di metalli nelle poliolefine così ottenute. Questi sistemi sono comunemente basati sulla formazione di una specie catalitica avente carattere cationico, ottenuta per contatto di un adatto metallocene con

R

un attivatore costituito da un forte acido di Lewis o, più vantaggiosamente, da un sale metallorganico il cui anione abbia carica delocalizzata e sia debolmente coordinante, solitamente un tetraarilborano fluorurato. Diversi sistemi cationici di questo tipo sono descritti ad esempio, nelle pubblicazioni di R.R. Jordan in "Advances in Organometallic Chemistry", vol. 32 (1990), pagg. 325-387, e di X. Yang et al. in "Journal of the American Chemical Society", vol. 116 (1994), pag. 10015, in cui sono riportati, oltre ad un'ampia panoramica del settore, numerosi riferimenti brevettuali sull'argomento.

Altri sistemi cationici a base di metalloceni e fluoroaril alluminati sono stati descritti nella domanda internazionale WO 98/0715, vantando una maggiore attività catalitica. Tali catalizzatori sono tuttavia relativamente complessi da preparare e sono particolarmente instabili all'aria e all'umidità, analogamente a quelli contenenti boroanioni, e non sono inoltre facilmente adattabili a complessi metallocenici non alchilati.

Più recentemente è stata ipotizzata la presenza di una specie catalitica attiva di tipo cationico anche nella catalisi di polimerizzazione a base di metalloceni e alluminossani.

Uno degli inconvenienti tuttora irrisolti dei catalizzatori metallocenici di tipo ionico è la relativa complessità del processo per il loro ottenimento, nonché certi problemi legati alla loro stabilità, sia per la conservazione prima dell'uso, sia in relazione alla durata della specie attiva durante il processo di polimerizzazione. È infatti noto che tali catalizzatori ionici possono essere ottenuti per diretta reazione di un alchil-metallocene, quale, ad esempio, il bis-indenil zirconio dimetile, con un adatto sale comprendente un boroanione con carica delocalizzata e un catione capace di estrarre un gruppo alchilico legato al metallocene e formare una molecola neutra e stabile. Tuttavia, l'uso di alchil metalloceni pone rilevanti problemi di conservazione e

12

stabilità di tali composti, per cui è nota la possibilità di ottenere ugualmente metalloceni ionici anche a partire dai rispettivi cloruri, utilizzando però un alchilalluminio per la formazione intermedia, in situ, di un alchil metallocene. Quest'ultimo metodo non consente comunque una piena utilizzazione del composto metallocenico, che in parte viene disattivato, e comporta inoltre l'uso di rilevanti quantità di metallo nel co-catalizzatore, con conseguente peggioramento delle proprietà dielettriche e della compatibilità alimentare dei prodotti polimerici o idrogenati ottenuti in presenza di detti catalizzatori.

L'ottenimento di catalizzatori metallocenici per la polimerizzazione delle olefine sembra pertanto ancora affetto da significativi inconvenienti, nonostante il notevole progresso rispetto alla tradizionale polimerizzazione di tipo Ziegler-Natta, ed esistono pertanto notevoli margini di ulteriore progresso per rispondere alle esigenze sempre più raffinate dell'industria e del mercato.

Sono stati riportati in letteratura, nella pubblicazione J. Organomet. Chem., 14, 149-156, (1968)) a pag. 150, studi sulla struttura e sintesi dei complessi bis-ciclopentadienil-allilici di metalli del gruppo 4 della tavola periodica. In tale studio si denota una significativa instabilità nel tempo di detti complessi allilici.

Successivamente, nella domanda di brevetto italiano N. MI00A02776, della Richiedente, sono stati descritti complessi allilmetallocenici del gruppo 4 aventi una stabilità e riproducibilità di prestazioni significativamente migliorata. Tuttavia, anche i complessi allilmetallocenici ivi descritti necessitano di particolari attenzioni nel corso della sintesi e non possiedono comunque una versatilità completamente soddisfacente nella formazione dei catalizzatori desiderati.

Nell'inesausto tentativo di rispondere con processi e materiali sempre innovativi alle suddette esigenze, la Richiedente ha ora trovato una nuova classe di complessi

metallocenici comprendenti nella molecola gruppi idrocarbilici stabilizzanti, che permettono sorprendentemente di ottenere sistemi catalitici abbastanza stabili da consentirne il trasporto e l'immagazzinamento per periodi prolungati, e sono inoltre vantaggiosamente utilizzabili per la formazione di catalizzatori metallocenici ad elevata attività e stabilità, sia in combinazione con co-catalizzatori ionizzanti che alluminossani e altri analoghi attivatori.



Forma pertanto un primo oggetto della presente invenzione, e come tale è rivendicato, una composizione catalitica per la (co)polimerizzazione di etilene e delle altre α -olefine, cioè per la omo-polimerizzazione di etilene e delle altre α -olefine, la co-polimerizzazione di etilene con uno o più altri monomeri con esso co-polimerizzabili, quali, ad esempio α -olefine, diolefine coniugate o non-coniugate, stirene e suoi derivati, ecc., la co-polimerizzazione di α -olefine tra loro o con altri monomeri con esse co-polimerizzabili. Tale composizione catalitica comprende un particolare complesso metallocenico come di seguito specificato, o il prodotto ottenibile dalla combinazione (cioè contatto e reazione) di questo con un attivatore (o co-catalizzatore) scelto tra quelli noti nell'arte della catalisi di polimerizzazione metallocenica, particolarmente un composto organico di un metallo M" scelto tra boro, alluminio, gallio e stagno, oppure un derivato fluorurato di un composto ciclopentadienilico, o una combinazione di detti composti.

In particolare, detta composizione catalitica in accordo con la presente invenzione comprende i due seguenti componenti in contatto tra loro, o il prodotto della loro reazione:

- (i) un complesso metallocenico di un metallo M del gruppo 4 della tavola periodica, comprendente almeno un gruppo η^5 -ciclopentadienilico e almeno un gruppo organico idrocarbilico insaturo R', legati al metallo M;

- R
- (ii) un attivatore ionizzante costituito da almeno un composto organico o metallorganico capace di reagire con detto complesso metallocenico (i) in modo da formare su di esso una carica ionica positiva mediante estrazione di un anione di un gruppo organico idrocarbिलico insaturo e formazione di un anione non-coordinante avente carica ionica delocalizzata.

caratterizzata dal fatto che detto gruppo idrocarbिलico insaturo R' ha la seguente formula

(II):



in cui:

- A rappresenta una qualsiasi unità monomerica derivata da un gruppo vinilaromatico polimerizzabile mediante polimerizzazione anionica, avente da 6 a 20 atomi di carbonio;
- D rappresenta una qualsiasi unità monomerica derivata da una diolefina coniugata polimerizzabile mediante polimerizzazione anionica, avente da 4 a 20 atomi di carbonio;
- U rappresenta una qualsiasi generica unità monomerica opzionale derivata da un composto insaturo co-polimerizzabile con una qualsiasi delle suddette diolefine coniugate D o composti vinilaromatici A;
- R^I rappresenta idrogeno oppure un gruppo idrocarbिलico avente da 1 a 20 atomi di carbonio,
- ciascun indice "x" e "y" può essere indipendentemente zero o un numero intero, purchè la somma (x + y) sia uguale o maggiore di 2, preferibilmente compresa tra 2 e 50, più preferibilmente tra 2 e 25;
- "z" può essere zero oppure un numero intero compreso tra 1 e 20.

Detti attivatori ionizzanti costituenti il componente (ii) sono generalmente noti

12

nell'arte e possono essere divisi in quattro principali categorie: I) composti organometallici ossigenati dei metalli dei gruppi 13 o 14 della tavola periodica; II) composti organometallici ionici non-coordinanti, III) acidi di Lewis non coordinanti e IV) composti ciclopentadienilici polifluorurati. I composti di tipo II), III) e particolarmente IV) sono preferiti.

Forma inoltre un secondo oggetto dell'invenzione un procedimento per la (co)polimerizzazione di etilene o delle alfa-olefine caratterizzato dal fatto di essere condotto in presenza di detta composizione catalitica

Eventuali ulteriori oggetti della presente invenzione appariranno evidenti dalla descrizione e dagli esempi che seguono.

Il termine "(co)polimerizzazione delle α -olefine" come utilizzato di seguito nel testo e nelle rivendicazioni, si riferisce sia alla omopolimerizzazione che alla copolimerizzazione delle α -olefine tra loro o con un diverso composto etilenicamente insaturo con queste polimerizzabile nelle suddette condizioni di processo.

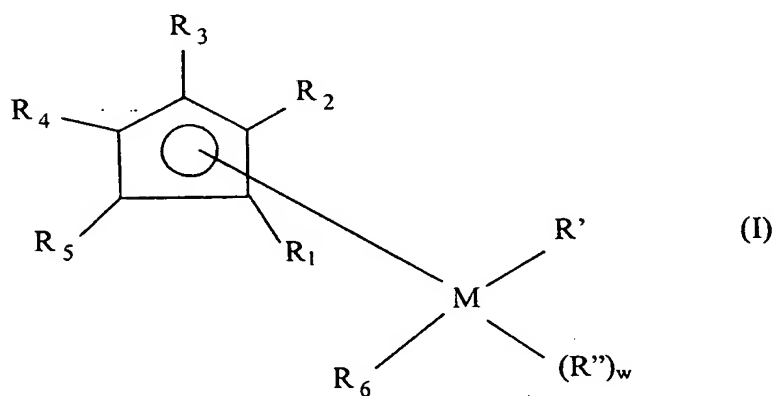
Con il termine "adatto", come utilizzato nel testo e nelle rivendicazioni con riferimento a gruppi, radicali e sostituenti nelle formule di composti organici e organometallici, si intende che quei gruppi, radicali e sostituenti siano compatibili con le caratteristiche di stabilità di detti composti allo stato puro, cioè sostanzialmente inerti verso una qualsiasi parte della molecola in esame sulla base delle caratteristiche di reattività chimica generalmente note al tecnico medio.

Con il termine "derivato", come qui utilizzato con riferimento ad unità monomeriche, si intende l'ottenimento di dette unità in accordo con una delle note reazioni di poliaddizione anionica, sia con meccanismo 1-2 che, quando possibile, 1-4. Le unità monomeriche così ottenute hanno essenzialmente la stessa struttura del monomero da cui derivano, ma una insaturazione in meno, e sono legate con un legame

covalente a ciascun lato della catena oligomerica.

Il complesso metallocenico (i) nella composizione catalitica in accordo con la presente invenzione è un complesso appartenente ad una nuova classe di composti metallocenici del gruppo 4 della tavola periodica, cioè di titanio, zirconio e afnio, ed è caratterizzato sia da una migliorata stabilità in soluzione o allo stato puro, sia da una peculiare reattività nel corso della formazione di composizioni catalitiche adatte a promuovere processi di (co)polimerizzazione delle α -olefine, e di idrogenazione di composti olefinicamente insaturi. Pur senza voler limitare in alcun modo la presente invenzione ad alcuna particolare teoria o interpretazione, si ritiene che le vantaggiose e sorprendenti caratteristiche dei detti complessi, rispetto ai complessi mono- o bis-metallocenici dell'arte nota, siano attribuibili proprio alla presenza di almeno un gruppo insaturo di formula (II) legato al metallo M.

Preferibilmente, detto complesso metallocenico (i) è rappresentabile mediante la seguente formula (I):



in cui:

- M è un metallo scelto tra titanio, zirconio e afnio, preferibilmente tra titanio e zirconio, legato coordinativamente ad un primo gruppo η^5 -ciclopentadienilico;
- R'' rappresenta un gruppo opzionale legato al metallo M, costituito da un

R

radicale organico o inorganico avente carattere anionico, diverso da ciclopentadienile o ciclopentadienile sostituito;

- ciascuno dei gruppi R_1 , R_2 , R_3 , R_4 e R_5 rappresenta, indipendentemente l'uno dall'altro, un atomo o un radicale legato a detto primo gruppo η^5 -ciclopentadienilico, ed è scelto tra idrogeno o un qualsiasi altro adatto sostituyente organico o inorganico di detto gruppo ciclopentadienilico;
- R_6 rappresenta un qualsiasi altro adatto gruppo organico o inorganico avente carattere anionico, legato al metallo M;
- "w" assume il valore 0 o 1 secondo che il gruppo R" sia assente o presente in formula (I).

In accordo con la precedente definizione del complesso di formula (I), il metallo M può essere scelto tra titanio, zirconio e afnio, preferibilmente tra titanio e zirconio. In particolare, secondo un certo aspetto della presente invenzione, sono preferiti i composti di formula (I) in cui M è Ti o Zr, più preferibilmente Zr, nello stato di ossidazione + 4, e "w" è 1, senza tuttavia escludere in alcun modo l'utilizzo in tali processi di catalizzatori ottenuti da composti con M in stato +3. Si è inoltre trovato che per particolari utilizzi nel campo della (co)polimerizzazione possono risultare vantaggiose miscele di due o più complessi di formula (I), eventualmente comprendenti due o anche tre diversi metalli M, con stato di ossidazione uguale o diverso, come, ad esempio Ti(III) e Hf(IV) o Zr(IV) e Hf(IV), le quali sono comunque comprese nella portata della presente invenzione.

In accordo con il significato più ampio della presente invenzione, il gruppo R' schematicamente rappresentato con la suddetta formula (II) è un gruppo insaturo costituito da una molteplicità di unità monomeriche di tipo A e/o di tipo D, ed eventualmente U, come sopra specificate, senza alcuna limitazione di formula o

sequenza nella catena. In tal senso, detta formula (II) deve essere intesa nel più generale significato di formula bruta di detto gruppo oligomerico, senza alcuna limitazione sulla sequenza di dette unità monomeriche o gruppi di unità monomeriche. Inoltre, poiché detti gruppi oligomerici di formula (II) sono ottenibili mediante polimerizzazione anionica in condizioni controllate, detta formula (II) deve essere necessariamente intesa, secondo la pratica usuale, come rappresentativa di una miscela di composti derivanti da un processo di polimerizzazione e pertanto aventi un numero di unità variabile, distribuito intorno ad un valore medio che costituisce il grado medio di polimerizzazione. Le insaturazioni possono essere di tipo olefinico, come nelle unità monomeriche D derivate da un diene, o di tipo aromatico, come nelle unità A derivate da un composto vinilaromatico.

Gruppi oligomerici di formula (II) in accordo con la presente invenzione possono essere costituiti da un singolo blocco di due o più unità D in sequenza, derivanti da una singola diolefina coniugata, possibilmente polimerizzata in parte con meccanismo 1-4 e in parte con meccanismo 1-2, secondo quanto noto dalla tecnica della polimerizzazione anionica, oppure da un singolo blocco di due o più unità A in sequenza, derivanti da un singolo composto vinilaromatico.

Compresi nella formula (II) sono inoltre i gruppi oligomerici formati da almeno due unità monomeriche A o almeno due unità monomeriche D, tra loro diverse, derivanti da due o più diolefine coniugate o due o più composti vinilaromatici.

Pure compresi nella formula (II) sono i gruppi oligomerici formati da almeno una unità monomerica D derivante da una diolefina coniugata, almeno una unità monomerica A derivata da un composto vinilaromatico e possibilmente almeno una unità co-polimerizzabile U. Detti gruppi oligomerici possono avere una distribuzione statistica delle diverse unità monomeriche, oppure essere costituiti da blocchi più o



meno omogenei di unità A o D o U, legati tra loro.

Secondo un particolare aspetto della presente invenzione, detta formula (II) rappresenta un oligomero a blocchi, preferibilmente di-blocco, in cui si distinguono un primo blocco formato da sole unità D legate tra loro, a sua volta legato con un secondo blocco essenzialmente formato da sole unità A. Con particolari metodi, comunque noti nella tecnica della co-polimerizzazione anionica per ottenere elastomeri, è anche possibile ottenere strutture a tre blocchi, uno di sole unità A, uno di sole unità D e uno comprendente unità A e D in sequenza statistica (denominate "tapered" secondo la tecnica nota). La sequenza con cui i blocchi sono legati tra loro e, rispettivamente, al metallo M e al gruppo R¹, alle estremità, può essere selezionata agevolmente dal tecnico medio in base alle tecniche di polimerizzazione disponibili, come si vedrà nel seguito. Preferibilmente il blocco D è legato al metallo M.

Tipiche diolefine polimerizzabili per via anionica per formare unità monomeriche di tipo D sono le 1,3-diolefine aventi da 4 a 20, preferibilmente da 4 a 10 atomi di carbonio, quali, ad esempio, 1,3-butadiene, isoprene, cloroprene, 2,3-dimetil-1,3-butadiene, 1,3-pentadiene, 2-metil-1,3-pentadiene, 1,3-esadiene, 4,5-dietil-1,3-ottadiene, 3-butil-1,3-ottadiene, oppure certe ciclodiolefine, come ad esempio 1,3-cicloesadiene.

Tipici composti vinilaromatici polimerizzabili per via anionica per formare unità monomeriche di tipo A sono i composti in cui un gruppo con carattere aromatico (anche eteroaromatico) è legato in posizione α ad un gruppo vinilico, cioè olefinico primario, ad esempio, stirene, 4-ter-butilstirene, alfa-metilstirene, o-metilstirene, p-metilstirene, vinilnaftalene, 2-vinilfurano e 2-vinil-piridina. Composti vinilaromatici preferiti sono quelli idrocarbilici aventi da 8 a 15 atomi di carbonio, particolarmente stirene.

Tipici composti copolimerizzabili con i precedenti, adatti per formare unità

PC

monomeriche di tipo U, sono ad esempio, gli esteri acrilici e metacrilici, quali metilmetacrilato, etilmetacrilato, acrilonitrile, acrilato di metile, t-butilacrilato, metil-2-etilacrilato, metil-2-fenilacrilato.

Gruppi R' particolarmente preferiti sono quelli in cui la somma degli indici ($x + y + z$) è compresa tra 2 e 15. Secondo un particolare aspetto, "z" è uguale a 0, e ($x + y$) è compreso tra 2 e 15. Secondo un altro particolare aspetto, "x" e "z" sono entrambi uguali a 0 e detto gruppo R' è costituito da un oligomero di un diene coniugato D avente un grado medio di polimerizzazione da 2 a 15.

Il gruppo R^I in formula (II) rappresenta preferibilmente un gruppo alifatico, cicloalifatico, aromatico o alchilaromatico avente da 1 a 20, preferibilmente da 2 a 10, più preferibilmente da 3 a 6, atomi di carbonio ed è derivato dal residuo organico dell'iniziatore di polimerizzazione nel processo di preparazione di detto gruppo oligomerico di formula (II). Tipici significati non limitativi del gruppo R^I sono, ad esempio, ter-butile, n-butile, isopropile, n-esile, cicloesile, benzile, fenile, toluile.

Il gruppo R'' in formula (I) può assumere uno qualsiasi dei significati generici o specifici ad esso normalmente attribuiti nella letteratura tecnica di settore con riferimento ad un sostituyente non ciclopentadienilico del metallo M in un complesso metallocenico. Può pertanto essere inorganico o organico, con carattere più o meno anionico a seconda delle relative elettronegatività dei suoi atomi costituenti. Una seconda estremità di detto gruppo può anche essere unita al gruppo R₆ in formula (I), per formare complessivamente una struttura ciclica comprendente il metallo M, come, ad esempio, nel caso di un gruppo divalente tetrametilene $-(CH_2)_4-$, o il gruppo 1,4-tetrametilendiossi $-O-(CH_2)_4-O-$.

Esempi non limitativi di classi di sostituenti che possono essere rappresentati in tal caso da R'' sono, idrogeno, alogeno, quale cloro o bromo, un gruppo C₁-C₂₀ alchile o

PC

alchilarile, un gruppo C_3-C_{20} allile, un gruppo C_3-C_{20} alchilsilile, un gruppo C_5-C_{20} cicloalchile, un gruppo C_6-C_{20} arile o arilalchile, un gruppo C_1-C_{20} alcossido o tioalcossido, un gruppo C_2-C_{20} carbossilato o carbammato, un gruppo C_2-C_{20} dialchilammide e un gruppo C_4-C_{20} alchilsililammide. Tipici esempi sono idruro, alogenuro, specialmente cloruro o bromuro, un gruppo alchile lineare o ramificato quale metile, etile, butile, isopropile, isoamile, ottile, decile, benzile, un gruppo alchilsilile quale, ad esempio, trimetilsilile, trietilsilile o tributilsilile, un gruppo cicloalchile quale ciclopentile, cicloesile, 4-metilcicloesile, un gruppo arile quale fenile o toluile, un gruppo alcossile o tioalcossile quale metossile, etossile, iso- o sec-butossile, etilsolfuro, un gruppo carbossilato quale acetato, trifluoroacetato, propionato, butirrato, pivalato, stearato, benzoato, o ancora, un gruppo dialchilammide quale dietilammide, dibutilammide, o alchilsilil-ammide, quale bis(trimetilsilil)ammide o etiltrimetilsililammide. Tra i suddetti, idrogeno e i gruppi organici alchile, alchilammide e alchilsilile aventi da 1 a 20 atomi di carbonio sono preferiti.

Secondo un aspetto particolarmente preferito della presente invenzione, entrambi i gruppi R' e R'' sono indipendentemente gruppi oligomerici di formula (II). Complessi metallocenici di questo tipo esibiscono una stabilità particolarmente elevata, pur mantenendo eccellenti attività quando impiegati come componenti di catalizzatori. I due gruppi R' e R'' possono rappresentare due diversi gruppi di formula (II) legati allo stesso metallo M, oppure, ancor più preferibilmente, possono avere sostanzialmente la stessa formula perché ottenuti con il medesimo processo di polimerizzazione anionica. All'occorrenza, detti complessi possono anche comprendere i due gruppi R' e R'' aventi in comune lo stesso gruppo terminale R^1 , così da formare con il metallo M una struttura ciclica. Complessi di questo tipo sono ottenibili a partire da un gruppo dianionico vivente, come meglio specificato nel seguito.

PC

Ciascuno dei detti atomi o radicali R_1, R_2, R_3, R_4 e R_5 , legati ad un primo gruppo η^5 -ciclopentadienilico nel complesso di formula (I), può essere indipendentemente idrogeno, alogeno o un qualsiasi gruppo idrocarbilico, avente da 1 a 20, preferibilmente da 1 a 10, atomi di carbonio, all'occorrenza sostituito con adatti eteroatomi, quali, ad esempio, Si, Ge, O, F, Cl o Br. Esempi tipici, non limitativi, di tali radicali sono idrogeno, metile, etile, propile, isopropile, butile, sec-butile, isobutile, ter-butile, esile, 2-etilbutile, ottile, decile, dodecile, esadecile, ottadecile, cicloesile, metilcicloesile, etilcicloesile, 2,4,6-trimetilcicloesile, ottilcicloesile, fenile, metilfenile, etilfenile, difenile, 2,4,6-trimetilfenile, ottilfenile, benzile, 4-metilbenzile, difenilmetile, trifluorometile, perfluoroetile, pentafluorofenile, 3,4,5-trifluorofenile, diclorofenile, clorofluorofenile, triclorometile, 2-metossietile, 2-trifluorometilossietile, 4-metossifenile e 4-etossifenile, trimetilsilile, trietilsilile.



Inoltre, analogamente a quanto già noto in letteratura per altri complessi ciclopentadienilici dei metalli del gruppo 4 della tavola periodica, due o anche più di detti radicali di adatta struttura possono essere legati fra loro per dare una struttura ciclica o anche policiclica, satura, insatura o aromatica, avente almeno un legame comune ("condensata", secondo il termine normalmente utilizzato) con detto anello ciclopentadienilico. Sono esempi non limitativi di dette strutture cicliche condensate in accordo con la presente invenzione, i gruppi indenile e fluorenila, eventualmente ulteriormente sostituiti, e i gruppi corrispondenti ottenuti per idrogenazione dei loro anelli aromatici.

Inoltre, secondo la presente invenzione, un qualsiasi radicale o gruppo condensato legato a detto primo gruppo η^5 -ciclopentadienilico, può essere a sua volta unito covalentemente con detto gruppo R_6 a formare una struttura ciclica cosiddetta "a ponte", secondo la terminologia correntemente utilizzata nel settore, che comprende nel

ciclo anche detto metallo M.

Esempi tipici, non limitativi, di detto primo gruppo ciclopentadienilico in formula (I) sono ciclopentadienile, 1,2,3-trimetilciclopentadienile, 1,2,4-trimetilciclopentadienile, pentametilciclopentadienile, indenile, fluorenile, 4,5,6,7-tetraidroindenile, 1,3-dimetil-4,5,6,7-tetraidroindenile, 1,2,3-trimetil-indenile, ottaidrofluorenile, i gruppi benzocicloalchilpentadienilici descritti nella domanda di brevetto italiano N. MI00A000680.

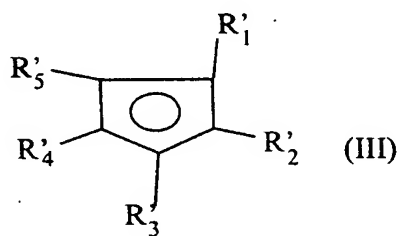
Detto gruppo R_6 di formula (I), secondo la presente invenzione, rappresenta, nella sua forma più generale, un qualsiasi gruppo organico o inorganico legato al metallo M, avente carattere più o meno anionico a seconda delle relative elettronegatività dei suoi atomi costituenti, in analogia con l'usuale definizione di un legante generico del metallo in un complesso metallocenico. R_6 può pertanto assumere, ad esempio, uno qualsiasi dei significati precedentemente menzionati per il gruppo R'' . Può essere idrogeno, un alogeno o un gruppo alchile, cicloalchile, arile, alcossi, arilossi, ammido o carbossi, avente da 1 a 30, preferibilmente da 1 a 20, atomi di carbonio. Una seconda estremità di R_6 può anche essere unita al gruppo R'' , o preferibilmente a detto primo gruppo ciclopentadienilico in formula (I), per formare complessivamente una struttura ciclica comprendente il metallo M, come, ad esempio, nel caso di un gruppo divalente tetrametilene $-(CH_2)_4-$, o il gruppo 1,4-tetrametilendioksi $-O-(CH_2)_4-O-$, i gruppi 1,2-etilenbis- η^5 -ciclopentadienilici.

Esempi non limitativi di classi di sostituenti che possono essere rappresentati in tal caso da R_6 sono, idruro, alogenuro, quale cloruro o bromuro, un gruppo C_1-C_{20} alchile o alchilarile, un gruppo C_3-C_{20} allile, un gruppo C_3-C_{20} alchilsilile, un gruppo C_5-C_{20} cicloalchile, un gruppo C_6-C_{20} arile o arilalchile, un gruppo C_1-C_{20} alcossido o tioalcossido, un gruppo C_2-C_{20} carbossilato o carbammato, un gruppo C_2-C_{20}

PC

dialchilammide e un gruppo C₄-C₂₀ alchilsililammide. Tipici esempi sono idruro, cloruro metile, etile, butile, isopropile, isoamile, ottile, decile, benzile, trimetilsilile, trietilsilile o tributilsilile, ciclopentile, cicloesile, 4-metilcicloesile, fenile o toluile, metossile, etossile, iso- o sec-butossile, etilsolfuro, acetato, trifluoroacetato, propionato, butirrato, pivalato, stearato, benzoato, dietilammide, dibutilammide, bis(trimetilsilil)ammide o etiltrimetilsililammide. Tra i suddetti, idrogeno e i gruppi organici alchile, alchilammide e alchilsilile aventi da 1 a 20 atomi di carbonio sono preferiti.

Secondo un particolare aspetto preferito della presente invenzione, detto R₆ comprende un secondo gruppo ciclopentadienilico, η^5 -coordinato al metallo M, e può essere eventualmente legato mediante un legame covalente anche ad un qualsiasi atomo non monovalente di detto primo gruppo ciclopentadienilico, preferibilmente in sostituzione del gruppo R₁, per formare, come si è detto, una struttura ciclica a ponte comprendente lo stesso metallo M. In particolare, detto gruppo R₆ può assumere la seguente formula (III):



in cui ciascuno dei diversi gruppi R'₁, R'₂, R'₃, R'₄ e R'₅, è scelto indipendentemente tra uno qualsiasi dei diversi significati menzionati in precedenza con riferimento ai gruppi R₁, R₂, R₃, R₄ e R₅ di detto primo gruppo ciclopentadienilico. Preferibilmente, nel caso detto gruppo di formula (III) sia legato a detto primo gruppo ciclopentadienilico, a formare una struttura ciclica cosiddetta "a ponte", detti gruppi R₁ e R'₁ formano insieme un gruppo divalente avente da 1 a 20, preferibilmente da 2 a 15, atomi di

PC

carbonio e contenente possibilmente anche atomi scelti tra silicio, germanio e alogeni, specialmente fluoro. Tipici esempi non limitativi di tali gruppi divalenti sono metilene, 1,2-etilene, 1,3-propilene, 1,4-butilene, 1,4-but-2-enilene, dimetilsililene, dietilsililene, 1,2-tetrametildisililene, 1,2-xililene, 1,3-xililene, 1,2-fenilenmetilene, dimetilgermilene, 1,3,cicloesilene.

Esempi non limitativi dei gruppi R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 e R'_5 sono idrogeno, metile, etile, propile, isopropile, butile, sec-butile, isobutile, ter-butile, esile, 2-etilbutile, ottile, decile, dodecile, esadecile, ottadecile, cicloesile, metilcicloesile, etilcicloesile, 2,4,6-trimetilcicloesile, ottilcicloesile, fenile, metilfenile, etilfenile, difenile, 2,4,6-trimetilfenile, ottilfenile, benzile, 4-metilbenzile, difenilmetile, trifluorometile, perfluoroetile, pentafluorofenile, 3,4,5-trifluorofenile, diclorofenile, clorofluorofenile, triclorometile, 2-metossietile, 2-trifluorometilossietile, 4-metossifenile e 4-etossifenile, trimetilsilile, trietilsilile.

Secondo un altro aspetto della presente invenzione, R_6 rappresenta un gruppo organico legato al metallo M con un atomo scelto tra N, P, O o S, ad esempio, un qualsiasi gruppo ammido di formula R_7R_8N- , fosfido di formula R_7R_8P- , ossi di formula R_7O- , tio di formula R_7S- , in cui detti gruppi R_7 e R_8 possono assumere uno qualsiasi dei suddetti significati specificati per uno qualsiasi dei gruppi R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 o R'_5 . Tra questi sono risultati di particolare interesse quelli in cui il gruppo R_7 è un gruppo divalente, preferibilmente avente da 1 a 5 atomi di carbonio, legato a ponte anche a detto primo gruppo ciclopentadienilico in formula (I), in sostituzione di R_1 .

Complessi particolarmente preferiti per la semplicità di preparazione, secondo la presente invenzione, sono i complessi di formula (I) in cui detto primo e detto secondo gruppo ciclopentadienilico sono uguali tra loro. Tra questi, sono stati trovati ancora più vantaggiosi per gli scopi della presente invenzione i complessi bis(tetraidroindenilici),

PC

eventualmente alchilsostituiti sull'anello ciclopentadienilico, oppure uniti tra loro mediante un gruppo divalente "a ponte", secondo quanto descritto in precedenza.

Secondo un ulteriore aspetto particolare della presente invenzione, detto gruppo R_6 può rappresentare un ulteriore gruppo oligomerico avente formula (II), per formare un complesso metallocenico comprendente detto primo gruppo ciclopentadienilico rispettivamente, due o tre gruppi oligomerici di formula (II), secondo che il metallo M abbia stato di ossidazione (III) o (IV).

È pure compreso nella portata della presente invenzione l'impiego, come componente (i) della suddetta composizione catalitica, di qualsiasi miscela o composizione comprendente almeno uno dei detti complessi di formula (I), e in particolare qualsiasi miscela di due o più detti complessi di formula (I).

Non sono comunque da ritenersi esclusi dalla portata della presente invenzione, benchè non esplicitamente rappresentati dalla formula (I), i composti metallocenici polinucleari costituiti da due o più composti metallocenici, ciascuno dei quali abbia una struttura corrispondente ad un composto compreso nella suddetta formula (I), uniti tra loro mediante uno o più legami covalenti tra due o più gruppi legati a ciascun metallo, in quanto ovvi equivalenti dei medesimi.

Neppure esclusi dalla portata della presente invenzione sono i complessi di formula (I) comprendenti uno o più composti coordinanti neutri, normalmente detti anche basi di Lewis, i quali non sono stati intenzionalmente rappresentati in formula (I) meramente per ragioni di semplificazione descrittiva. Tali basi di Lewis, come noto, possono formare addotti stabili e isolabili in forma pura, oppure una sfera di coordinazione in soluzione, con i complessi aventi una carenza coordinativa, quali quelli in accordo con la presente invenzione.

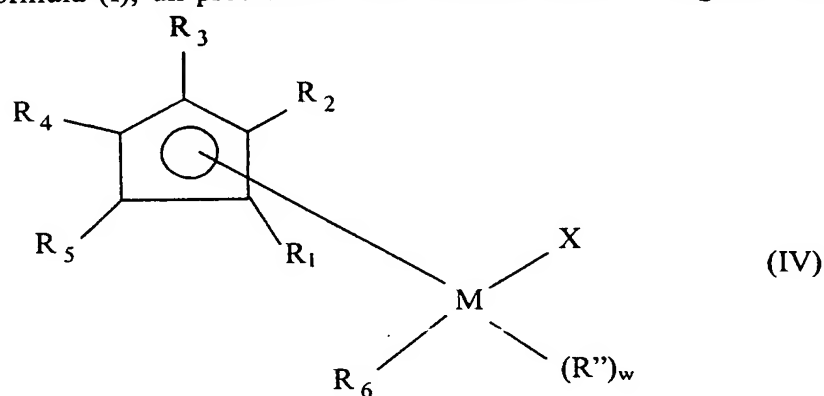
I complessi secondo la presente invenzione possono essere preparati secondo le



PC

modalità e i procedimenti tipici della chimica metallorganica. In particolare, possono essere preparati mediante un procedimento che prevede la reazione di un adatto composto metallorganico oligomerico con un adatto precursore metallocenico, secondo le modalità di una reazione di sostituzione nucleofila, come riportate, ad esempio, nella pubblicazione "Comprehensive Organometallic Chemistry", Pergamon Press Ltd., vol. 3, pag. 331-426, 560-599 (1982), il cui contenuto è da considerare qui inserito integralmente come riferimento.

Secondo tale procedimento, con particolare riferimento ai complessi metallocenici di formula (I), un precursore metallocenico avente la seguente formula (IV):



in cui: i diversi simboli M, R'', R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ e "w" possono assumere uno qualsiasi dei significati generali, preferiti o specifici, menzionati per i corrispondenti simboli nella formula (I), e

X rappresenta un adatto gruppo anionico uscente in una reazione di sostituzione nucleofila sul metallo M;

viene posto in contatto e fatto reagire, nelle opportune proporzioni, con un composto metallorganico avente la seguente formula (V):



in cui: i diversi simboli A, D, U, R^l, "x", "y" e "z" possono assumere uno

R

qualsiasi dei significati generali, preferiti o specifici, menzionati per i corrispondenti simboli nella formula (II), e

M' è un metallo scelto tra i metalli dei gruppi 1 o 2 della tavola periodica degli elementi,

T è un qualsiasi adatto anione organico o inorganico, oppure un altro gruppo di formula $(A_x D_y U_z)R^I$,

"t" assume valore 0 se M' è un metallo del gruppo 1, e valore 1 se M' è un metallo del gruppo 2 della tavola periodica.

fino ad ottenere il desiderato composto di formula (I).

Detto procedimento è convenientemente condotto in condizioni relativamente blande, tipiche delle reazioni metallorganiche, preferibilmente in presenza di un adatto solvente inerte e a temperature comprese tra -60 e $+100^\circ\text{C}$, più preferibilmente tra -20°C e $+40^\circ\text{C}$. La reazione è usualmente molto rapida e giunge a completamento in tempi preferibilmente compresi tra 5 minuti e due ore, in dipendenza degli altri parametri di reazione. Solventi adatti allo scopo sono in generale le sostanze non reattive verso i reagenti utilizzati, le quali siano liquide alla temperatura di reazione. Tipici solventi di questo tipo sono i solventi idrocarburici quali cicloesano, esano, eptano, toluene, etilbenzene.

Il precursore di formula (IV) e il composto metallorganico di formula (V) sono posti in contatto con rapporti atomici M'/M generalmente intorno al valore stechiometrico della reazione, cioè, ad esempio, 1/1, 2/1 o 3/1 a seconda che si desideri ottenere un complesso comprendente rispettivamente 1, 2 o 3 gruppi insaturi oligomerici di formula (II). Tale valore può anche essere un numero decimale compreso tra 1 e 3, nel caso si desideri ottenere alla fine un prodotto costituito da una miscela di complessi con diverso numero di sostituenti oligomerici. Ad esempio, se si desidera

PC

ottenere una miscela equimolare di due complessi di zirconio bis(indenile) rispettivamente con uno e due sostituenti oligomerici, il precursore, ad esempio bis(indenil)ZrCl₂, viene fatto reagire con il sale oligomerico, ad es. Li(isoprene)₆Bu⁺, con un rapporto molare sale/complesso circa uguale a 1,5, per ottenere una miscela di complessi schematicamente rappresentabile con la formula bruta bis(indenil)Zr[(isoprene)₆]_{1,5}Cl_{1,5}.

Nel caso dei rapporti 2/1 o 3/1, la struttura del precursore è più opportunamente selezionata in modo che rispettivamente 2 o 3 gruppi uscenti siano disponibili sul metallo M. Un leggero eccesso, fino a circa il 15% in moli, di composto metallorganico (V), può favorire il completamento della reazione desiderata.

Le modalità di contatto dei detti due reagenti non sono particolarmente critiche e possono essere scelte dall'esperto dell'arte sulla base delle note tecniche utilizzate nella chimica metallorganica per la conduzione delle reazioni di sostituzione sui complessi. Preferibilmente, una soluzione del composto di formula (V) viene aggiunta lentamente e sotto energica agitazione ad una soluzione o sospensione del precursore di formula (IV). In generale è sempre preferibile operare in modo che non si formino locali eccessi di uno dei due reagenti.

In accordo con quanto sopra, detto precursore di formula (IV) è costituito da un composto metallocenico in cui almeno un gruppo X è un buon gruppo uscente in presenza di un composto metallorganico con forti caratteristiche anioniche ed elevata nucleofilicità, quale il composto di formula (V), che appartiene alla classe dei metalloalchili. X è, in generale, un gruppo capace di formare un anione con bassa nucleofilicità. Tipicamente può essere alogenuro, quale cloruro o bromuro, un gruppo C₃-C₂₀ alchilsilile, un gruppo C₁-C₂₀ alcossido o tioalcossido, un gruppo C₂-C₂₀ carbossilato o carbammato, un gruppo C₂-C₂₀ dialchilammide e un gruppo C₄-C₂₀

PC

alchilsililammide. Tipici esempi sono cloruro o bromuro, trimetilsilile, trietilsilile o tributilsilile, metossile, etossile, iso- o sec-butossile, etilsolfuro, acetato, trifluoroacetato, propionato, butirrato, pivalato, stearato, benzoato, dietilammide, dibutilammide, bis(trimetilsilil)ammide o etiltrimetilsililammide. Tra i suddetti, il gruppo cloruro è preferito.

Gli altri gruppi e sostituenti del precursore di formula (IV) sono corrispondentemente scelti dal tecnico del ramo in base alla struttura del complesso metallocenico di formula (I) che si desidera ottenere. Nel caso si desideri preparare un complesso metallocenico avente due o tre gruppi oligomerici insaturi di formula (II) tra loro uguali, il precursore di formula (IV) può essere convenientemente scelto tra i complessi in cui anche i gruppi R_6 e R'' sono costituiti da uno dei suddetti buoni gruppi uscenti, come definiti per il significato del gruppo X. In tal caso, R_6 e R'' sono entrambi preferibilmente cloruro.

È anche possibile, secondo una variante del presente procedimento, preparare complessi di formula (I) con 2 o 3, preferibilmente 2, gruppi insaturi oligomerici aventi diversa struttura. Allo scopo si conduce il procedimento in due o anche tre stadi successivi, facendo reagire in ogni stadio un diverso composto organometallico di formula (V).

In certi casi, quando M è titanio, è stato osservato che il composto organometallico (V) può avere un effetto riduttivo (per beta-eliminazione) sul precursore di formula (IV), specialmente se utilizzato in eccesso rispetto allo stechiometrico, permettendo di ottenere un complesso di Ti(III) anche a partire da un precursore contenente Ti(IV) e operando a temperature relativamente alte, in genere maggiori di 10 °C. Lo stesso complesso di Ti(III) è stato ottenuto a partire dal corrispondente precursore contenente Ti(III). A temperature inferiori a 10 °C, e più in

R

generale con precursori metallocenici di titanio più stabilizzati, quali, ad esempio, quelli comprendenti due gruppi indenile o pentametilciclopentadienile, è invece possibile ottenere complessi di formula (I) del titanio (IV) con due gruppi oligomerici. Per un caso illustrativo del diverso comportamento del titanio in funzione della temperatura di reazione, si rimanda ai successivi esempi 8 e 9.

Il precursore metallocenico di formula (IV) può essere generalmente preparato mediante una delle adatte metodologie note nell'arte per la sintesi di composti metallocenici dei metalli del gruppo 4. Tali metodologie e le loro numerose varianti sono ampiamente descritte nella letteratura accessibile al tecnico del ramo, ad esempio nel menzionato "Comprehensive Organometallic Chemistry". Molti precursori metallocenici di Ti e Zr in cui, in formula (IV), X e R" rappresentano cloruro sono prodotti disponibili commercialmente.

Il composto metallorganico di formula (V) è costituito da un metallo idrocarbile insaturo in cui detto gruppo anionico $[(A_xD_yU_z)R^1]$ corrisponde al detto gruppo oligomerico di formula (II). Il metallo M' può essere un metallo alcalino, quale litio, sodio, potassio, o alcalino terroso, quale magnesio o calcio. Litio e sodio sono preferiti. Se M' appartiene al gruppo 2, esso è preferibilmente magnesio e il composto di formula (V) comprende un secondo controanione T che è preferibilmente costituito da un anione inorganico, specialmente un idruro o un alogenuro, ad esempio cloruro o bromuro, oppure può essere un secondo gruppo idrocarbिलico oligomerico $[(A_xD_yU_z)R^1]$.

Il composto metallorganico di formula (V) viene generalmente utilizzato nella pratica in forma di soluzione in un solvente idrocarburico, come ottenuto dal procedimento di sintesi, senza isolarlo come composto puro. Esso viene preferibilmente preparato mediante una delle note tecniche di polimerizzazione anionica vivente. Alcune delle numerosissime pubblicazioni su tale argomento sono menzionate di

seguito, a titolo esemplificativo:

H.I. Hsieh, R.P. Quirk, Anionic Polymerization, Dekker Ed. (1996)

M. Morton, Anionic Polymerization: Principles and Practice, Academic Press, 1983

J. Mulvaney et alii, Advances in Polymer Science, 3, 106 (1961)

W. Gebert et alii, Die Makromolekulare Chemie, 144, 97 (1971)

M. Morton et alii, J. Polym. Sci.: Part C, 1, 311 (1963)

M. Morton et alii, J. Polym. Sci.: Part A, 1, 1735 (1963)

F. M. Brower et alii, J. Polym. Sci.: Part A, 1, 1749 (1963)

A. Guyot et alii, J. Macromol. Sci.-Chem. A4(1) 107 (1970)

Secondo una tecnica preferita, ad una soluzione di un adatto iniziatore viene aggiunto progressivamente, sotto agitazione, il desiderato quantitativo di monomero polimerizzabile. La reazione procede con il meccanismo tipico della polimerizzazione anionica, cosiddetta vivente in quanto il terminale anionico della catena polimerica rimane attivo nel tempo e permette di incorporare ulteriori quantità di monomero, anche diverso dal monomero iniziale, se questo viene aggiunto alla miscela di reazione. Si possono così realizzare oligomeri formati da blocchi di monomeri diversi, oppure con distribuzione statistica, o ancora da blocchi intervallati da tratti di catena con distribuzione statistica (tapered). Al termine, diversamente da quanto in uso nella preparazione di polimeri o oligomeri con questa tecnica, la catena polimerica vivente, costituente il detto composto metallorganico di formula (V), non viene bloccata, ma fatta reagire come tale con il precursore metallocenico di formula (IV).

Detta preparazione viene generalmente condotta secondo la tecnica nota, a temperature comprese tra -80 e $+80$ °C, preferibilmente tra -30 e $+20$ °C, in solventi idrocarburici, possibilmente contenenti piccole quantità di composti aprotici polari, quale il tetraidrofurano, per ottenere particolari distribuzioni delle unità monomeriche in:

R

catena.

Adatti iniziatori di polimerizzazione anionica sono i composti di formula $M'TR^I$, in cui il significato di M' , T , " t " e R^I è quello precedentemente specificato. Esempi di classi di tali composti sono litio alchili, litioarili, sodioalchili, magnesioalchilalogenuri (composti di Grignard). In certi casi, comunque compresi nella presente invenzione, il gruppo R^I può essere un gruppo dianionico legato a due atomi di metallo M' . L'uso di tali gruppi dianionici come iniziatori permette di ottenere gruppi oligomerici divalenti che, come detto in precedenza, si legano al metallo M nel complesso di formula (I) formando una struttura ciclica comprendente il metallo stesso, oppure, se fatti reagire in presenza di una maggiore concentrazione di precursore metallocenico, possono formare complessi dinucleari. Secondo una tecnica nota, l'iniziatore può anche essere ottenuto per reazione di un adatto monomero insaturo, ad esempio stirene o isoprene, con un metallo alcalino, quale sodio o potassio. Anche in tal caso si formano iniziatori dianionici.

Preferibilmente si utilizzano come iniziatori composti organici del litio, quali, ad esempio, *n*-propil litio, isopropil litio, *n*-butil litio, *sec*-butil litio, *ter*-butil litio, *n*-pentil litio, benzil litio, 1,4-dilitio-*n*-butano, 1,5-dilitio-pentano, 1,2-dilitio-difenil etano.

Secondo un'altra tecnica, detto composto metallorganico di formula (V) può anche essere preparato per metallazione di un oligomero insaturo opportunamente preparato mediante una qualsiasi delle adatte tecniche di polimerizzazione o copolimerizzazione dei dieni coniugati, dei composti vinilaromatici ed eventualmente degli altri monomeri co-polimerizzabili precedentemente menzionati. Tali tecniche possono essere di tipo radicalico, di tipo catalitico, ad esempio mediante i noti catalizzatori di tipo Ziegler-Natta, inclusi i catalizzatori metallocenici, o di tipo anionico. Gli oligomeri (talvolta anche a catena relativamente lunga) così ottenuti sono

pc

fatti reagire con un adatto agente metallante, quale ad esempio un metallo alcalino o un composto alchilico di un metallo dei gruppi 1 o 2 della tavola periodica, per ottenere il desiderato composto organometallico di formula (V).

I complessi di formula (I) sono vantaggiosamente stabili nel tempo anche a temperatura ambiente o superiore. Vengono pertanto risolti gli evidenti problemi di conservazione nel tempo, che invece costituiscono un serio inconveniente nella preparazione e utilizzo delle composizioni catalitiche basate sui metalloceni, specialmente alchilici, dell'arte nota.

Un ulteriore vantaggio è costituito dalla possibilità di regolare al valore desiderato la lunghezza di catena dei gruppi oligomerici di formula (II) in detti complessi di formula (I). E' pertanto possibile ottenere composizioni catalitiche i cui componenti siano scelti in modo da avere una solubilità ottimale in certi solventi quali gli idrocarburi, specialmente gli idrocarburi alifatici, favorita dalla presenza di un gruppo oligomerico con catena relativamente lunga avente caratteristiche lipofile.

Con riferimento a detto componente (ii) nella composizione catalitica secondo la presente invenzione, esso è costituito da un qualsiasi attivatore ionizzante capace di formare una carica ionica positiva (cationica) sul complesso metallocenico di formula (I). Attivatori ionizzanti di questo tipo sono noti nell'arte e appartengono a varie categorie di composti, aventi formule molto diverse tra loro, tali da renderne impossibile la definizione mediante una unica formula generale. Essi comprendono sostanzialmente tutti gli attivatori attualmente noti come capaci di formare una composizione catalitica per la polimerizzazione delle olefine in combinazione con un qualsiasi complesso metallocenico di un metallo del gruppo 4 della tavola periodica.

Esempi non limitativi di tali attivatori sono quelli appartenenti alle seguenti categorie: I) composti organometallici ossigenati polinucleari di un metallo scelto tra i



MC

gruppi 13 o 14 della tavola periodica; II) composti organometallici ionici il cui anione ha una carica negativa delocalizzata e non-coordinante; III) forti acidi di Lewis non coordinanti e IV) composti ciclopentadienilici polifluorurati. I composti di tipo II), III) e particolarmente IV) sono preferiti.

Sono composti di tipo I) in accordo con la presente invenzione i derivati organoossigenati oligomerici o polimerici di alluminio, gallio o stagno. In detti composti sono presenti almeno due atomi di un metallo scelto tra Al, Ga e Sn, i quali sono legati ciascuno ad almeno un atomo di ossigeno e ad almeno un gruppo idrocarbile, preferibilmente un gruppo alchile avente da 1 a 6 atomi di carbonio, preferibilmente metile.

Secondo questo aspetto dell'invenzione, il componente (ii) è più preferibilmente un alluminossano polimerico. Com'è noto gli alluminossani sono composti contenenti legami Al-O-Al, con rapporto molare O/Al variabile, preferibilmente compreso tra 1,8 e 2,1, ottenibili nella tecnica per reazione, in condizioni controllate, di un alluminio alchile, preferibilmente un alluminio trialchile, con acqua o altri composti contenenti quantità predeterminate di acqua disponibile, come, ad esempio, nel caso della reazione di alluminio trimetile con solfato di alluminio esaidrato, solfato di rame pentaidrato o solfato di ferro pentaidrato. Gli alluminossani preferibilmente utilizzabili per la formazione del catalizzatore di polimerizzazione della presente invenzione sono composti oligo- o polimerici, ciclici e/o lineari, caratterizzati dalla presenza di unità ripetitive aventi la seguente formula (VI):



in cui R_7 è un gruppo C_1 - C_6 alchile, preferibilmente metile.

Preferibilmente ciascuna molecola di alluminossano contiene da 4 a 70 unità

PC

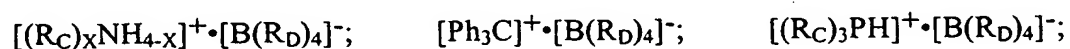
ripetitive che possono anche non essere tutte uguali tra loro, ma contenere gruppi R₇ differenti.

Quando utilizzati per la formazione di una composizione catalitica di polimerizzazione secondo la presente invenzione, gli alluminossani vengono posti in contatto con il detto complesso metallocenico (i), preferibilmente compreso in formula (I), in proporzioni tali che il rapporto atomico tra Al e il metallo M sia compreso nell'intervallo da 10 a 10000 e preferibilmente da 100 a 5000. Non è particolarmente critica la sequenza con cui il complesso metallocenico nel componente (i) e l'alluminossano (ii) vengono posti in contatto tra loro.

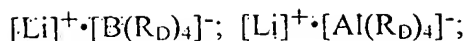
Oltre ai suddetti alluminossani, sono compresi nella definizione del componente (ii) secondo la presente invenzione anche i gallossani (in cui, nelle precedenti formule, è presente il gallio al posto dell'alluminio) e gli stannossani, il cui uso come co-catalizzatori di polimerizzazione delle olefine in presenza di complessi metallocenici è noto, ad esempio, dai brevetti US 5.128.295 e US 5.258.475.

Composti di tipo II) utilizzabili come attivatori secondo la presente invenzione sono composti organometallici ionici di un metallo M" scelto tra boro, alluminio o gallio, e preferibilmente di boro, costituiti da un catione in grado di reagire con il complesso di formula (I) estraendo da questo un gruppo oligomerico insaturo di formula (II) per formare uno più composti stabili e non reattivi, preferibilmente neutri, e da un anione organico non coordinante contenente il metallo M", la cui carica negativa è delocalizzata almeno parzialmente su una struttura multicentrica.

Componenti (ii) adatti come sistemi ionizzanti del suddetto tipo II) sono preferibilmente scelti tra i composti organometallici voluminosi del boro e dell'alluminio, quali, ad esempio, quelli rappresentati dalle seguenti formula generali:



pl



in cui il deponente "x" è un numero intero compreso tra 0 e 3, ciascun gruppo R_C rappresenta indipendentemente un radicale alchilico o arilico avente da 1 a 10 atomi di carbonio e ciascun gruppo R_D rappresenta indipendentemente un radicale arilico parzialmente o, meglio, totalmente fluorurato, avente da 6 a 20 atomi di carbonio.

Detti composti di tipo II) sono generalmente utilizzati in quantità tali che il rapporto tra l'atomo M" nel componente (ii) e l'atomo M nel complesso metallocenico di formula (I) sia compreso nell'intervallo da 0,1 a 15, preferibilmente da 0,5 a 10, più preferibilmente da 1 a 6.

Composti di tipo III) sono i forti acidi organici di Lewis quali gli arilderivati di boro e alluminio, preferibilmente fluorurati sugli anelli aromatici, quale, ad es. tris(pentafluorofenil)boro. In accordo con la presente invenzione, tali composti di tipo III), utilizzati in quantità pressochè stechiometrica o in leggero eccesso, reagiscono con il metallocene di formula (II) estraendo un anione allilico e formando da un lato il desiderato catione metallocenico, e dall'altro un anione voluminoso e non-coordinante, con delocalizzazione della carica negativa.

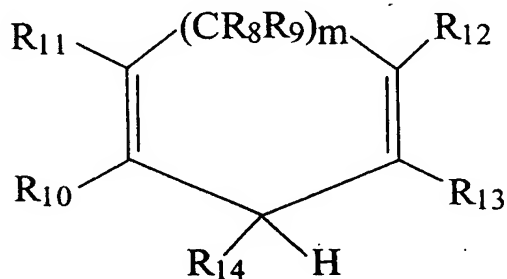
Esempi di composti ionizzanti del tipo II) o III), utilizzabili come componente (ii) nelle composizioni catalitiche in accordo con la presente invenzione sono ampiamente riportati nell'arte, in combinazione con diversi complessi metallocenici, come, ad esempio, nelle seguenti pubblicazioni brevettuali, il cui contenuto è qui incorporato come riferimento:

- domande di brevetto europeo, pubblicate con il N.: EP-A 277.003, EP-A 277.004, EP-A 522.581, EP-A 495.375, EP-A 520.732, EP-A 478.913, EP-A 468.651, EP-A 427.697, EP-A 421.659, EP-A 418.044;
- domande internazionali pubblicate con il N.: WO 92/00333, WO 92/05208; WO

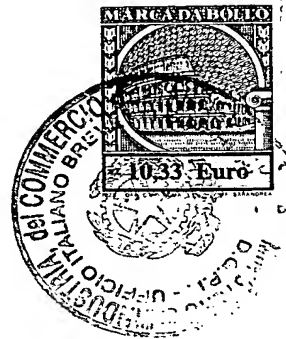
91/09882.

-- brevetti US 5064802, US 2827446, US 5066739.

Composti attivatori di tipo IV) utilizzabili per gli scopi della presente invenzione comprendono certi composti organici fluorurati, comprendenti almeno un ciclo diinsaturo a 5 o 6 atomi di carbonio, aventi la seguente formula (VII):



(VII)



in cui:

- ciascun gruppo R_i (con 'i' numero intero da 10 a 14), R₈ e R₉ è un sostituito del ciclo diinsaturo scelto indipendentemente tra idrogeno, fluoro e un gruppo idrocarbिलico alifatico o aromatico, fluorurato o non fluorurato, avente da 1 a 20 atomi di carbonio, eventualmente unito ad un diverso gruppo R_i idrocarbिलico ad esso adiacente per formare un ulteriore ciclo condensato con detto ciclo diinsaturo, con la condizione che almeno tre, preferibilmente almeno quattro, dei gruppi R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ o R₁₃, siano scelti, indipendentemente l'uno dall'altro nel gruppo costituito da:
 - fluoro, oppure
 - un gruppo alchilico fluorurato di formula -CF(R'₁R'₂), oppure
 - un gruppo arile fluorurato Ar_F sostituito sull'anello aromatico con almeno due gruppi scelti tra fluoro, un gruppo -CF(R'₁R'₂) come sopra definito o un diverso gruppo Ar_F, oppure

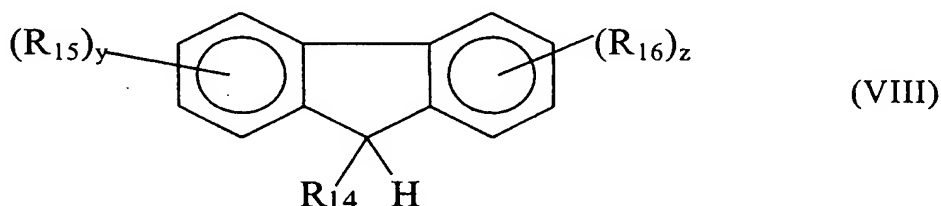
12

- un gruppo vinile fluorurato V_F sostituito su almeno due posizioni del doppio legame con gruppi scelti tra fluoro, un gruppo $-CF(R'_1R'_2)$ o un gruppo Ar_F come sopra definiti;

in cui ciascun gruppo R'_1 o R'_2 può assumere uno qualsiasi dei suddetti significati dei gruppi R_i e almeno uno di essi è fluoro, o alchile fluorurato almeno in posizione 1, o un arile fluorurato Ar_F come sotto definito, oppure un gruppo vinile fluorurato V_F come sotto definito; e

- "m" può assumere i valori di 1 o 0, e precisamente, è 1 quando è presente detto gruppo $-CR_8R_9-$ e detto ciclo diinsaturo comprende 6 atomi di carbonio, mentre è 0 nel caso preferito in cui detto gruppo $-CR_8R_9-$ è sostituito da un legame covalente e detto ciclo diinsaturo comprende 5 atomi di carbonio.

Particolarmente preferiti come attivatori del tipo IV) sono i composti fluorenilici fluorurati compresi nella precente formula (VII), aventi la seguente formula (VIII):



in cui: R_{14} assume lo stesso significato definito per i composti di formula (VII);

(y) è un numero intero da 1 a 4 ;

(z) è un numero intero da 1 a 4 ;

i gruppi R_{15} e R_{16} sono all'occorrenza, indipendentemente l'uno dall'altro, sostituenti di ciascun atomo di idrogeno del rispettivo anello aromatico in una o più delle quattro posizioni disponibili, e sono scelti tra, fluoro o un gruppo idrocarbिलico alifatico o aromatico, fluorurato o non fluorurato, avente da 1 a 20 atomi di carbonio, eventualmente unito ad un diverso gruppo idrocarbिलico R_{15} o,

rispettivamente, R_{16} a formare un ulteriore ciclo,

con la condizione che almeno 3, preferibilmente almeno 4, dei detti gruppi R_4 , R_{15} e R_{16} , siano scelti, indipendentemente l'uno dall'altro, nel gruppo costituito da:

- fluoro, oppure
- un gruppo alchilico fluorurato di formula $-CF(R'_1R'_2)$, in cui ciascun gruppo R'_1 o R'_2 può assumere uno qualsiasi dei suddetti significati dei gruppi R_i e almeno uno di essi è fluoro, o alchile fluorurato almeno in posizione 1, o un arile fluorurato Ar_F come sotto definito, oppure un gruppo vinile fluorurato V_F come sotto definito, oppure
- un gruppo arile fluorurato Ar_F sostituito sull'anello aromatico con almeno due gruppi scelti tra fluoro, un gruppo $-CF(R'_1R'_2)$ come sopra definito o un diverso gruppo Ar_F , oppure
- un gruppo vinile fluorurato V_F sostituito su almeno due posizioni del doppio legame con gruppi scelti tra fluoro, un gruppo $-CF(R'_1R'_2)$ o un gruppo Ar_F come sopra definiti.

In una forma preferita, nei composti di formula (VIII) tutti gli otto gruppi R_{15} e R_{16} sono uguali tra loro e sono trifluorometile, o, ancora più preferibilmente fluoro.

I suddetti composti di formula (VII) e quelli più preferiti di formula (VIII), nonché i relativi metodi di preparazione e il loro utilizzo come attivatori ionizzanti in composizioni catalitiche per la polimerizzazione delle α -olefine, sono ampiamente descritti nella domanda di brevetto europeo pubblicata con il N. 1.013.675, il cui contenuto è qui integralmente inserito come riferimento.

Vantaggiosamente, secondo la presente invenzione, i suddetti attivatori costituiti da composti di tipo IV) sono aggiunti alla composizione catalitica in rapporto molare

PL

compreso tra 1 e 10, preferibilmente compreso tra 1,1 e 5, rispetto alle moli di complesso metallocenico di formula (I).

È stato inoltre trovato che composizioni catalitiche particolarmente vantaggiose secondo la presente invenzione possono essere ottenute utilizzando come attivatore ionizzante un composto del suddetto tipo IV) in combinazione con una adatta quantità, preferibilmente in rapporto molare da 1 a 10 rispetto al composto di tipo IV), di un composto metallorganico sufficientemente basico per reagire con l'idrogeno acido del suddetto composto di formula (VII) o (VIII) in una reazione acido/base. Tali composti metallorganici sono, ad esempio metallo idrocarbili o alogenoidrocarbili, preferibilmente metallo alchili, di metalli dei gruppi 1, 2 o 13 della tavola periodica, preferibilmente litio, magnesio o alluminio.

Ancor più preferibilmente, la suddetta combinazione comprende anche un composto organico aprotico polare, non contenente atomi metallici, avente una costante dielettrica, allo stato puro, uguale o maggiore di 2, e una debole capacità coordinante corrispondente ad una donicità DN non maggiore di 15 kcal/mole, e preferibilmente compresa tra 1,0 e 10 kcal/mole, secondo quanto specificatamente descritto nella domanda di brevetto internazionale N. PCT/EP02/007684, il cui contenuto è qui incorporato integralmente come riferimento.

In generale, la formazione della composizione catalitica in accordo con la presente invenzione è condotta in un mezzo liquido inerte, preferibilmente idrocarburico, per contatto dei due componenti essenziali (i) e (ii). La scelta dei componenti (i) e (ii) che preferibilmente vengono combinati tra loro, nonché la particolare metodologia utilizzata, possono variare a seconda delle strutture molecolari e del risultato desiderato, in analogia con quanto ampiamente riportato nella letteratura di settore accessibile all'esperto dell'arte. Tuttavia, un vantaggio particolare delle composizioni catalitiche della presente invenzione è dato dalla eccellente attività

ottenuta nei casi in cui l'attivatore (ii) è del tipo II), III) o IV) e la composizione ha un contenuto minimo o nullo di alluminio alchili o altri metalloalchili dei gruppi 1 o 2 della tavola periodica.

Esempi non limitativi di combinazioni dei componenti (i) e (ii) in accordo con le composizioni catalitiche della presente invenzione sono qui di seguito riportati nella tabella 1, in cui, per ogni riga, viene esemplificata la combinazione di un composto metallocenico con un attivatore.

TABELLA 1

| Complesso metallocenico (i) | Attivatore ionizzante (ii) |
|---|---|
| $\text{Cp}_2\text{Zr}[(\text{D}_{5}\text{H}_8)_3\text{Ac}_8\text{H}_8)_3\text{Pr}^i]_2$ | 1,2,3,4,5,6,7,8-ottafluoro-9-(pentafluorofenil)fluorene |
| $\text{Cp}_2\text{Zr}[(\text{D}_{5}\text{H}_8)_3\text{Ac}_8\text{H}_8)_3\text{Pr}^i]_2$ | $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{CPh}_3$ |
| $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[(\text{Ac}_8\text{H}_8)_3\text{Bu}^t]$ | metilallumossano |
| $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[(\text{D}_{5}\text{H}_8)_3\text{Ac}_8\text{H}_8)_5\text{Pr}^i]$ | 1,2,3,4,5,6,7,8-ottafluoro-fluorene |
| $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[(\text{Ac}_8\text{H}_8)_{10}\text{Pr}^i]$ | $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ |
| $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[(\text{D}_{5}\text{H}_8)_3\text{Ac}_8\text{H}_8)_{10}\text{Pr}^i]$ | 1,2,3,4,5,6,7,8-ottafluoro-9-idrossi-9-(pentafluorofenil)fluorene |
| $\text{Cp}_2\text{Zr}[(\text{D}_{5}\text{H}_8)_{20}\text{Bu}^t]_2$ | 1,2,3,4,5,6,7,8-ottafluoro-9-(pentafluorofenil)fluorene |
| $[\text{o-Xen}-(\text{Cp})_2]\text{Zr}[(\text{D}_{5}\text{H}_8)_4\text{Bu}^t]_2$ | 9,9'-bis(9H-fluorene 1,1',2,2',3,3',4,4',-5,5',6,6',7,7',8,8'exadecafluoro) |
| $[\text{o-Xen}-(\text{Cp})_2]\text{Zr}[(\text{B}_{4}\text{H}_6)_5\text{Bu}^t]_2$ | 1,2,3,4,5,6,7,8-ottafluoro-9-(pentafluorofenil)fluorene |
| $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[(\text{B}_{4}\text{H}_6)_3\text{Pr}^i]$ | $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{CPh}_3$ |
| $[\text{Ph}_2\text{Si}(\eta^5\text{-Ind})_2]\text{Zr}[(\text{Ac}_8\text{H}_8)_8\text{Bu}^t]_2$ | metilallumossano |
| $[\text{Ph}_2\text{Si}(\eta^5\text{-Ind})_2]\text{Zr}[(\text{D}_{5}\text{H}_8)_3\text{Pr}^i]_2$ | 1,2,3,4,5,6,7,8-ottafluoro-9-(pentafluorofenil)fluorene |

TABELLA 1 (continua)

| Complesso metallocenico (i) | Attivatore ionizzante (ii) |
|---|---|
| $[\text{Ph}_2\text{Si}(\eta^5\text{-Ind})_2]\text{Zr}[(\text{D}_{57}\text{H}_{83})_3\text{Pr}^i]_2$ | $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{NHPH}(\text{Me})_2$ |
| $[\text{Ph}_2\text{Si}(\eta^5\text{-Ind})_2]\text{Zr}[(\text{Ac}_8\text{H}_8)_8\text{Bu}^i]_2$ | $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{NHPH}(\text{Me})_2$ |
| $[\text{o-Xen}-(\eta^5\text{-(THInd)})_2]\text{Ti}[(\text{D}_{57}\text{H}_{83})_{15}\text{Bu}^i]$ | $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ |
| $(\eta^5\text{-Ind})\text{Ti}[(\text{D}_{57}\text{H}_{83})_5\text{Bu}^i]$ | 1,2,3,4,5,6,7,8-ottafluoro-9-(pentafluorofenil)fluorene |
| $[\text{o-Xen}-(\eta^5\text{-THInd})_2]\text{ZrCl}[(\text{D}_{57}\text{H}_{83})_9\text{Bu}^i]$ | $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{NHPH}(\text{Me})_2$ |
| $\text{Cp}_2\text{Zr}[(\text{D}_{57}\text{H}_{83})_3\text{Pr}^i]_2$ | 1,2,3,4,5,6,7,8-ottafluoro-9-(pentafluorofenil)fluorene |
| $\text{o-Bzn-[1-(}\eta^5\text{-THInd)}_2\text{Zr}[(\text{D}_{57}\text{H}_{83})_5\text{Bu}^i]_2$ | metilallumossano |
| $\text{o-Bzn-[}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{]}_2\text{Zr}[(\text{D}_{57}\text{H}_{83})_5\text{Bu}^i]_2$ | $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{NHPH}(\text{Me})_2$ |
| $[\text{1,2-en}(\eta^5\text{-Ind})_2]\text{Zr}[(\text{D}_{57}\text{H}_{83})_3\text{Pr}^i]_2$ | $\text{AlMe}_3 / (\text{Et}_3\text{Sn})_2^\circ$ |
| $[\text{1,2-en}(\eta^5\text{-Ind})_2]\text{Zr}[(\text{Ac}_8\text{H}_8)_3\text{Pr}^i]_2$ | 1,2,3,4,5,6,7,8-ottafluoro-9-idrossi-9-(pentafluorofenil)fluorene |
| $[\text{1,2-en}(\eta^5\text{-Ind})_2]\text{ZrCl}[(\text{D}_{57}\text{H}_{83})_3\text{Bu}^i]$ | metilallumossano |
| $[\text{1,2-en}(\eta^5\text{-Ind})_2]\text{ZrCl}[(\text{Ac}_8\text{H}_8)_3\text{Bu}^i]$ | 1,2,3,4,5,6,7,8-ottafluoro-9-(pentafluorofenil)fluorene |
| $(\eta^5\text{-THInd})_2\text{ZrCl}[(\text{D}_{57}\text{H}_{83})_5\text{Pr}^i]$ | 1,2,3,4,5,6,7,8-ottafluoro-9-(pentafluorofenil)fluorene |
| $(\eta^5\text{-Ind})_2\text{Zr}[(\text{D}_{57}\text{H}_{83})_7\text{Bu}^n]_2$ | 1,2,3,4,5,6,7,8-ottafluoro-9-idrossi-9-(pentafluorofenil)fluorene |
| $(\text{Cp})_2\text{Ti}[(\text{D}_{57}\text{H}_{83})_5\text{Pr}^i]$ | 1,2,3,4,5,6,7,8-ottafluoro-9-(pentafluorofenil)fluorene |
| $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)(\text{Nbu}^i)]\text{Ti}[(\text{D}_{57}\text{H}_{83})_{10}\text{Pr}^i]_2$ | $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{NHPH}(\text{Me})_2$ |
| $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)(\text{Nbu}^i)]\text{Ti}[(\text{D}_{57}\text{H}_{83})_{10}\text{Pr}^i]$ | 1,2,3,4,5,6,7,8-ottafluoro-9-(pentafluorofenil)fluorene |



M

TABELLA 1 (continua)

| Complesso metallocenico (i) | Attivatore ionizzante (ii) |
|---|---|
| $(\text{Cp})_2\text{Ti}[(\text{BC}_4\text{H}_6)_7\text{Pr}^i]$ | 1,2,3,4,5,6,7,8-ottafluoro-9-(pentafluorofenil)fluorene |
| $[1,2\text{-en}(\eta^5\text{-Ind})_2]\text{Ti}[(\text{DC}_5\text{H}_8)_5\text{Pr}^i]$ | 1,2,3,4,5,6,7,8-ottafluoro-9-(pentafluorofenil)fluorene |
| $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Ti}[(\text{BC}_4\text{H}_6)_7\text{Pr}^i]$ | $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{NHPH}(\text{Me})_2$ |
| $[\eta^5\text{-(2,4-}\text{CF}_3)_2\text{Bz})\text{C}_5\text{H}_4]_2\text{ZrCl}[(\text{DC}_5\text{H}_8)_3\text{Bu}^i]$ | $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{NHPH}(\text{Me})_2$ |
| $\text{Cp}_2\text{Zr}[(\text{AC}_8\text{H}_8)_3\text{Pr}^i]_2$ | $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{NHPH}(\text{Me})_2$ |
| $\text{o-Bzn-}[\eta^5\text{-1-(3-Me)Ind}]_2\text{Hf}[(\text{DC}_5\text{H}_8)_5\text{Bu}^i]_2$ | $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{NHPH}(\text{Me})_2$ |
| $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2]\text{Hf}[(\text{DC}_5\text{H}_8)_5\text{Bu}^i]_2$ | $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{CPh}_3$ |
| $[\text{Pro}^i(\text{Cp})(\eta^5\text{-Flu})]\text{Zr}[(\text{DC}_5\text{H}_8)_{15}\text{Bu}^i]_2$ | $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{CPh}_3$ |
| $(\eta^5\text{-Ind})\text{Zr}[(\text{DC}_5\text{H}_8)_3\text{Pr}^i]_3$ | 1,2,3,4,5,6,7,8-ottafluoro-9-(pentafluorofenil)fluorene |
| $\text{o-bzn-}[\eta^5\text{-1-(4,7-Me}_2\text{)-Ind}]_2\text{Ti}[(\text{DC}_5\text{H}_8)_3\text{Pr}^i]$ | 1,2,3,4,5,6,7,8-ottafluoro-9-idrossi-9-(pentafluorofenil)fluorene |
| $[\text{Pro}^i(\text{Cp})(\eta^5\text{-Flu})]\text{Zr}[(\text{DC}_5\text{H}_8)_{10}\text{Pr}^i]_2$ | $\text{AlMe}_3 / (\text{Et}_3\text{Sn})_2^\circ$ |
| $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Zr}[(\text{AC}_8\text{H}_8)_{10}\text{Pr}^i]_3$ | metilallumossano |
| $[1,2\text{-en}(\eta^5\text{-THInd})_2]\text{Zr}[(\text{DC}_5\text{H}_8)_3\text{AC}_8\text{H}_8)_3\text{Pr}^i]_2$ | $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{CPh}_3$ |
| $\text{Cp}_2\text{Zr}[(\text{DC}_5\text{H}_8)_3\text{AC}_8\text{H}_8)_{10}\text{Pr}^i]_2$ | 1,2,3,4,5,6,7,8-ottafluoro-9-(pentafluorofenil)fluorene |
| $[\eta^5\text{-(4-F-Ph)}\text{C}_5\text{H}_4]_2\text{Zr}[(\text{BC}_4\text{H}_6)_5\text{Bu}^i]_2$ | metilallumossano |
| $(\eta^5\text{-Ind})\text{Ti}[(\text{BC}_4\text{H}_6)_7\text{Pr}^i]_3$ | $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ |
| $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2]\text{Zr}[(\text{DC}_5\text{H}_8)_8\text{Bu}^i]_2$ | $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{NHPH}(\text{Me})$ |
| $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}[(\text{DC}_5\text{H}_8)_5\text{Bu}^i]_3$ | 1,2,3,4,5,6,7,8-ottafluoro-fluorene |
| $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[(\text{DC}_5\text{H}_8)_{10}\text{Pr}^i]$ | $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ |

PC

TABELLA 1(contiua)

| Complesso metallocenico (i) | Attivatore ionizzante (ii) |
|---|--|
| $[\eta^5-(2,4-(CF_3)_2Bz)C_5H_4]_2Zr[(D_{C_5H_8})_{10}Bu^t]_2$ | 1,2,3,4,5,6,7,8-ottafluoro-9-(pentafluorofenil)fluorene |
| $[o-Xen-(Cp)(\eta^5-Flu)]Zr[(D_{C_5H_8})_5Bu^t]_2$ | $B(C_6F_5)_4CPh_3$ |
| $Cp_2ZrCl[(Ac_8H_8)_3Pr^i]$ | 1,2,3,4,5,6,7,8-ottafluoro-fluorene |
| $[Me_2Si(CH_2)_2-(\eta^5-Ph-C_5H_3)_2]Zr[(B_{C_4H_6})_5Bu^t]_2$ | 1,2,3,4,5,6,7,8-ottafluoro-9-idrossi-9-(pentafluorofenil)fluorene |
| $Cp_2ZrCl[(B_{C_4H_6})_3Pr^i]$ | 9,9'-bis(9H-fluorene 1,1',2,2',3,3',4,4',-5,5',6,6',7,7',8,8'exadecafluoro |
| $o-Bzn[\eta^5-1-(5,6-Me_2)Ind]_2Zr[(B_{C_4H_6})_{10}Bu^t]_2$ | $B(C_6F_5)_4CPh_3$ |
| $Cp_2Zr[(B_{C_4H_6})_5Pr^i]_2$ | $B(C_6F_5)_4CPh_3$ |
| $o-Bzn-[\eta^5-1-(4,7-Me_2)Ind]_2Zr[(B_{C_4H_6})_5Bu^t]_2$ | $B(C_6F_5)_4CPh_3$ |
| $Cp_2Zr[(B_{C_4H_6})_5Bu^t]_2$ | 1,2,3,4,5,6,7,8-ottafluoro-fluorene |
| $[Me_2Si(\eta^5-1-Ind)_2]Hf[(D_{C_5H_8})_3Ac_8H_8)_3Pr^i]_2$ | $B(C_6F_5)_4CPh_3$ |
| $Cp_2Zr[(Ac_8H_8)_{10}Pr^i]_2$ | $B(C_6F_5)_4NHPh(Me)$ |
| $[Me_2Si(\eta^5-THInd)_2]Hf[(D_{C_5H_8})_3Ac_8H_8)_3Ph]_2$ | 1,2,3,4,5,6,7,8-ottafluoro-9-(pentafluorofenil)fluorene |
| $Cp_2Zr[(D_{C_5H_8})_3Bu^n]_2$ | 1,2,3,4,5,6,7,8-ottafluoro-fluorene |
| $[1,2-en(\eta^5-Ind)_2]Ti[(D_{C_5H_8})_5Bu^t]$ | $B(C_6F_5)_3$ |
| $[\eta^5-1,3-(CF_3)_2C_5H_3]Ti[(D_{C_5H_8})_5Bu^t]_2$ | metilallumossano |
| $(\eta^5-THInd)_2Zr[(D_{C_5H_8})_5Pr^i]_2$ | $Al(C_6F_5)_3$ |
| $(\eta^5-(4-CF_3Bz)C_5H_4)_2Ti[(D_{C_5H_8})_3Bu^n]_2$ | $B(C_6F_5)_3$ |
| $o-Bzn-[\eta^5-1-(3-Me)Ind]_2HfCl[(D_{C_5H_8})_5Bu^t]$ | 9,9'-bis(9H-fluorene-1,1',2,2',3,3',4,4',-5,5',6,6',7,7',8,8'exadecafluoro |

TABELLA 1 (continua)

| Complesso metallocenico (i) | Attivatore ionizzante (ii) |
|--|---|
| $\text{Cp}_2\text{Zr}[(\text{Ac}_{\text{C}_8\text{H}_8})_3\text{Bu}^n]_2$ | $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{CPh}_3$ |
| $[\eta^5-(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{Bz})\text{C}_5\text{H}_4]_2\text{Ti}[(\text{B}_{\text{C}_4\text{H}_6})_7\text{Pr}^i]$ | 1,2,3,4,5,6,7,8-ott fluoro-9-idrossi-9-(pentafluorofenil)fluorene |
| $(\eta^5\text{-Ind})_2\text{Zr}[(\text{D}_{\text{C}_5\text{H}_8})_6\text{Bu}^t]_2$ | 1,2,3,4,5,6,7,8-ott fluoro-fluorene |
| $[\text{Pro}^i(\text{Cp})(\eta^5\text{-Flu})]\text{Ti}[(\text{D}_{\text{C}_5\text{H}_8})_5\text{Bu}^t]_2$ | $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{NHPh}(\text{Me})$ |
| $\text{CpTi}[(\text{D}_{\text{C}_5\text{H}_8})_3(\text{Ac}_{\text{C}_8\text{H}_8})_3\text{Pr}^i]_2$ | $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ |
| $[\text{Pro}^i(\text{Cp})(\eta^5\text{-Flu})]\text{Zr}[(\text{D}_{\text{C}_5\text{H}_8})_3(\text{Ac}_{\text{C}_8\text{H}_8})_3\text{Pr}^i]_2$ | metilallumossano |
| $\text{Cp}_2\text{Zr}[(\text{Ac}_{\text{C}_8\text{H}_8})_{20}\text{Bu}^t]_2$ | $\text{AlMe}_3 / (\text{Et}_3\text{Sn})_2\text{O}$ |
| $\text{o-Bzn}-[\eta^5\text{-1-(4,7-difenil)Ind}]_2\text{Zr}[(\text{B}_{\text{C}_4\text{H}_6})_5\text{Bu}^t]_2$ | $\text{AlMe}_3 / (\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{O}$ |
| $\text{Cp}_2\text{Zr}[(\text{D}_{\text{C}_5\text{H}_8})_{10}\text{Pr}^i]_2$ | 1,2,3,4,5,6,7,8-ott fluoro-9-idrossi-9-(pentafluorofenil)fluorene |
| $[1,2\text{-en}(\eta^5\text{-1-(2,4-(\text{CF}_3)_2\text{Bz})Ind})_2]\text{Zr}[(\text{D}_{\text{C}_5\text{H}_8})_5\text{Bu}^t]_2$ | 1,2,3,4,5,6,7,8-ott fluoro-9-(pentafluorofenil)fluorene |
| $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[(\text{D}_{\text{C}_5\text{H}_8})_3\text{Pr}^i]$ | $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{CPh}_3$ |
| <p>Legenda: Cp = η^5-ciclopentadienil; Prⁱ = isopropil; D_{C₅H₈} = (unità monomerica derivata da isoprene); Ac_{C₈H₈} = (unità monomerica derivata da stirene); B_{C₄H₆} = (unità monomerica derivata da butadiene); Buⁿ = normalbutil; Bu^t = terziarbutil; Me=metile, Et=etile, Bz=benzile, Proⁱ=2,2-isopropilidene, Ph= fenile, Ind=indenile, THInd=4,5,6,7-tetraidro-indenile, Flu=fluorenil, 1,2-en=1,2-etilidene, Ph₂Si=difenilsililene, Me₂Si=dimetilsililene, o-Xen = orto-xililene, o-Bzn=orto-benzilidene.</p> | |

Secondo un altro aspetto della presente invenzione, allo scopo di produrre componenti solidi per la formazione dei catalizzatori di polimerizzazione delle olefine, i suddetti complessi possono anche essere supportati su solidi inerti, preferibilmente costituiti da ossidi di Si e/o Al, quali, ad esempio, silice, allumina o silicoalluminati. Per

12

la supportazione di detti catalizzatori possono essere utilizzate le note tecniche di supportazione, comprendenti normalmente il contatto, in un adatto mezzo liquido inerte, tra il supporto, eventualmente attivato per riscaldamento a temperature superiori a 200 °C, e uno o entrambi i componenti (i) e (ii) del catalizzatore delle presente invenzione. Non è necessario, per gli scopi della presente invenzione che entrambi i componenti vengano supportati, potendo essere presenti sulla superficie del supporto anche soltanto il complesso di formula (I), oppure il composto organico di B, Al, Ga o Sn come sopra definito. In quest'ultimo caso il componente mancante sulla superficie viene posto successivamente in contatto con il componente supportato, al momento in cui si desidera formare il catalizzatore attivo per la polimerizzazione.



Sono inoltre compresi nella portata della presente invenzione i complessi, e i sistemi catalitici su di essi basati, che siano stati supportati su un solido mediante funzionalizzazione di quest'ultimo e formazione di un legame covalente tra il solido ed un complesso metallocenico compreso nella precedente formula (I).

Un particolare modo di formare un catalizzatore supportato secondo la presente invenzione comprende il far pre-polimerizzare una frazione relativamente piccola di monomero o miscela di monomeri in presenza del catalizzatore, in modo da includere lo stesso in un microparticolato solido che viene poi alimentato al reattore vero e proprio per il completamento del processo in presenza di ulteriore α -olefina. Si ottiene così un migliore controllo sulla morfologia e le dimensioni del particolato polimerico ottenuto al termine.

Uno o più altri additivi o componenti possono essere eventualmente aggiunti al catalizzatore secondo la presente invenzione, oltre ai due componenti (i) o (ii), per ottenere un sistema catalitico adatto a soddisfare nella pratica specifici requisiti. I sistemi catalitici così ottenuti sono da considerare compresi nella portata della presente

PC

invenzione. Additivi o componenti che possono essere compresi nella preparazione e/o nella formulazione del catalizzatore della presente invenzione sono solventi inerti, quali, ad esempio, idrocarburi alifatici e/o aromatici, eteri alifatici e aromatici, additivi debolmente coordinanti (basi di Lewis) scelti, ad esempio, tra olefine non polimerizzabili, eteri, ammine terziarie e alcoli, agenti alogenanti quali alogenuri di silicio, idrocarburi alogenati, pref. clorurati, e simili, e ancora tutti gli altri eventuali componenti normalmente utilizzati nell'arte per la preparazione dei tradizionali catalizzatori omogenei di tipo metallocenico per la (co)polimerizzazione dell'etilene e delle α -olefine.

I componenti (i) e (ii) formano la composizione catalitica secondo la presente invenzione per contatto tra loro, preferibilmente a temperature dal valore ambiente a 60°C e per tempi variabili da 10 secondi a 1 ora, più preferibilmente da 30 secondi a 10 minuti.

Le composizioni catalitiche secondo la presente invenzione sono utilizzabili con eccellenti risultati sostanzialmente in tutti i noti processi di (co)polimerizzazione delle α -olefine, sia in continuo che in discontinuo, in uno o più stadi, quali, ad esempio, i processi a bassa (0,1 - 1,0 MPa), media (1,0 - 10 MPa) o alta (10-150 MPa) pressione, a temperature comprese tra 20 e 240 °C, eventualmente in presenza di un diluente inerte. Come regolatore del peso molecolare, può essere convenientemente impiegato idrogeno.

Costituisce pertanto un ulteriore oggetto della presente invenzione un procedimento per la (co)polimerizzazione di almeno una α -olefina, comprendente il far polimerizzare detta α -olefina, o copolimerizzare una o più di dette α -olefine, in adatte condizioni di pressione e temperatura, in presenza di almeno una composizione catalitica in accordo con la presente invenzione, come precedentemente descritto.

Detti procedimenti possono essere condotti in soluzione o sospensione in un diluente liquido costituito normalmente da un idrocarburo saturo alifatico o cicloalifatico avente da 3 a 8 atomi di carbonio, ma che può essere anche costituito da un monomero, come, ad esempio, nel noto processo di co-polimerizzazione di etilene e propilene in propilene liquido. La quantità di catalizzatore introdotta nella miscela di polimerizzazione è preferibilmente scelta in modo che la concentrazione del metallo di transizione M sia compresa tra 10^{-5} e 10^{-8} moli /litro.

In alternativa, la polimerizzazione può essere condotta in fase gas, ad esempio in un reattore a letto fluido, normalmente a pressioni da 0,5 a 5 MPa e temperature da 50 a 150 °C.

α -olefine polimerizzabili o copolimerizzabili in accordo con il processo della presente invenzione sono in generale tutti gli idrocarburi olefinicamente insaturi aventi almeno un doppio legame $>C=CH_2$ in posizione cosiddetta α , o primaria. Tali α -olefine comprendono etilene e i suoi omologhi superiori, preferibilmente aventi da 3 a 15 atomi di carbonio, quali, ad esempio, propilene, 1-butene, butadiene, 1-esene, 1-ottene, 1-decene, 1-undecene, 1,4-esadiene, isoprene, isobutene, vinilidennorbornene, stirene, p-metilstirene, 2-vinilnaftalene. Particolari olefine non primarie, aventi il doppio legame incluso in un anello tensionato, quali, ad esempio, dicitlopentadiene o norbornene, possono ugualmente essere (co)polimerizzate, nelle opportune condizioni, in presenza della composizione catalitica della presente invenzione.

Secondo un particolare aspetto della presente invenzione, la composizione catalitica per la (co)polimerizzazione delle α -olefine viene preparata separatamente (preformata) per contatto dei componenti (i) e (ii), e successivamente introdotta nell'ambiente di polimerizzazione. Nel reattore di polimerizzazione può essere introdotta prima la detta composizione, e successivamente la miscela reagente

RE

contenente l'olefina o la miscela di olefine da polimerizzare, oppure la composizione catalitica può essere introdotta nel reattore già contenente la miscela reagente, o, infine, la miscela reagente e la composizione catalitica possono essere alimentati contemporaneamente al reattore, sia in continuo che in discontinuo.

Secondo un altro aspetto della presente invenzione, la composizione catalitica è formata in situ, ad esempio introducendo separatamente l'uno dall'altro i componenti (i) e (ii) nel reattore di polimerizzazione contenente i monomeri olefinici prescelti.

Le composizioni catalitiche secondo la presente invenzione sono utilizzabili con eccellenti risultati nella polimerizzazione dell'etilene a dare polietilene lineare e nella copolimerizzazione dell'etilene con propilene o α -olefine superiori, preferibilmente aventi da 4 a 10 atomi di carbonio, a dare copolimeri aventi diverse caratteristiche in funzione delle condizioni specifiche di polimerizzazione e della quantità e struttura della stessa α -olefina. Sono ottenibili, ad esempio, polietileni lineari con densità comprese tra 0,880 e 0,940, e con pesi molecolari compresi tra 10.000 e 2.000.000. Le α -olefine utilizzate preferibilmente come comonomeri dell'etilene nella produzione di polietilene lineare a bassa o media densità (noto con le sigle ULDPE, VLDPE e LLDPE a seconda della densità), sono 1-butene, 1-esene e 1-ottene.

La composizione catalitica della presente invenzione può anche essere convenientemente utilizzata nei processi di copolimerizzazione di etilene e propilene per dare copolimeri elastomerici saturi vulcanizzabili, mediante perossidi e molto resistenti all'invecchiamento e alla degradazione, oppure nella terpolimerizzazione di etilene, propilene e un diene non coniugato avente da 5 a 20 atomi di carbonio, per ottenere gomme vulcanizzabili di tipo EPDM. Nel caso di questi ultimi processi, si è trovato che le composizioni catalitiche della presente invenzione permettono di ottenere polimeri aventi un contenuto di diene e un peso molecolare medio particolarmente

R

elevati nelle condizioni di polimerizzazione.

Nel caso si vogliano preparare gli EPDM, i dieni utili per la preparazione di tali terpolimeri sono preferibilmente scelti tra:

- dieni a catena lineare come 1,4-esadiene e 1,6-ottadiene;
- dieni ramificati come 5-metil-1,4-esadiene; 3,7-dimetil-1,6-ottadiene; 3,7-dimetil-1,7-ottadiene;
- dieni a singolo anello come 1,4-cicloesadiene; 1,5-cicloottadiene; 1,5-ciclododecadiene;
- dieni dotati di anelli fusi a ponte quali dicitlopentadiene; biciclo[2.2.1]ept-2,5-diene; alchenil, alchiliden, cicloalchenil e cicloalchiliden norborneni come 5-metilen-2-norbornene, 5-etiliden-2-norbornene (ENB), 5-propenil-2-norbornene.



Tra i dieni non coniugati tipicamente usati per preparare questi copolimeri, sono preferiti i dieni contenenti almeno un doppio legame in un anello tensionato, ancor più preferibilmente il 5-etiliden-2-norbornene (ENB), ed inoltre il 1,4-esadiene e il 1,6-ottadiene.

Nel caso dei terpolimeri EPDM, la quantità di monomero dienico non supera convenientemente il 15 % peso, ed è preferibilmente da 2 a 10 % peso. Il contenuto di propilene è invece convenientemente compreso tra 20 e 50% in peso.

I catalizzatori della presente invenzione sono inoltre utilizzabili nei processi di omo- e co-polimerizzazione delle α -olefine secondo le tecniche note, per dare con eccellenti rese polimeri atattici, isotattici o sindiotattici, secondo la struttura e geometria del complesso metallocenico di formula (XI). α -Olefine adatte allo scopo sono quelle aventi da 3 a 20 atomi di carbonio, eventualmente comprendenti anche alogeni o nuclei aromatici quali, ad esempio, propilene, 1-butene, 1-esene, 4-metil-1-pentene, 1-decene e stirene.

PK

La presente invenzione è ulteriormente descritta mediante gli esempi che seguono, i quali sono comunque riportati a scopo di mera illustrazione e non rivestono in alcun modo carattere limitativo della portata complessiva dell'invenzione stessa.

ESEMPI

Negli esempi che seguono sono state utilizzate le tecniche analitiche e le metodologie di caratterizzazione sotto elencate e brevemente descritte.

La caratterizzazione mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ è effettuata su spettrometro di risonanza magnetica nucleare mod. Bruker® MSL-300.

La caratterizzazione dei prodotti e intermedi organici mediante gascromatografia/spettrografia di massa (GC-massa) è stata eseguita con uno strumento Finnigan® TSQ 700.

La misura dei pesi molecolari dei polimeri olefinici e degli oligomeri dienici è stata effettuata mediante Cromatografia di Gel-Permeazione (GPC). Le analisi dei campioni sono state eseguite in 1,2,4-tricloro-benzene (stabilizzato con Santonox®) a 135 °C con un cromatografo WATERS® 150-CV, utilizzando come rivelatore un rifrattometro differenziale Waters. La separazione cromatografica è stata ottenuta con un set di colonne μ -Styragel HT (Waters) di cui tre con dimensione dei pori 10^3 , 10^4 , 10^5 Å rispettivamente, e due con dimensione dei pori 10^6 Å, impostando una velocità di flusso dell'eluente di 1 ml/min. I dati sono stati acquisiti ed elaborati tramite il software Maxima 820 versione 3.30 (Millipore®); il calcolo dei pesi molecolari medi numerale (M_n) e ponderale (M_w) è stato effettuato mediante calibrazione universale, scegliendo per la taratura standards di polistirene con pesi molecolari compresi nell'intervallo 6.500.000 - 2.000.

La caratterizzazione dei prodotti oligomerici di formula (II) nelle soluzioni preparate per oligomerizzazione anionica vivente è stata effettuata prelevando una

PC

aliquota che viene spenta con MeOH e HCl al 37% ed estratta con CH_2Cl_2 . L'estratto organico si lava con acqua fino a pH neutro, si anidifica su Na_2SO_4 , si filtra e si evapora il solvente, ottenendo un olio che viene analizzato mediante le tecniche GPC e ^1H NMR sopra menzionate. La caratterizzazione mediante NMR è basata su tecniche note, ad esempio, secondo quanto descritto nelle pubblicazioni: J. A. Frankland et alii, *Spectrochimica Acta*; vol 47A N° 11, pp 1511-24 (1991); H. Sato et alii, *J. Polym. Sci.: Polymer Chemistry*, vol 17, pp 3551-58 (1979); T. Suzuki et alii, *JACS*, vol 11(4), 639 (1978); H. Tanaka et alii, *Polymer*, vol 17, 113 (1976).

La caratterizzazione EPR è stata effettuata con uno spettrometro Bruker ESP300E. Le soluzioni in toluene dei campioni sono state analizzate tal quali per semplice trasferimento nel tubo portacampioni a temperatura ambiente.

Nel corso delle preparazioni riportate negli esempi sono stati utilizzati i reagenti di seguito elencati:

metillitio (LiMe) 1.6 M in etere dietilico (ALDRICH);

n-butillitio (LiBu) 2,5 M in esano (ALDRICH);

t-butillitio (LiBu^t) 1,5 M in pentano (ALDRICH);

triisobutilalluminio (TIBAL) (CROMPTON)

(pentametil- η^5 -ciclopentadienil)titanio(IV) tricloruro [Cp^*TiCl_3]

(CROMPTON);

1,2-etilen-bis(indenil)zirconio dicloruro [$\text{et(ind)}_2\text{ZrCl}_2$] (CROMPTON);

bisciclopentadieniltitanio dicloruro [Cp_2TiCl_2] (CROMPTON);

metilalumossano (MAO) (10% (peso Al)/volume in toluene) (CROMPTON);

isoprene (polymerization grade) (ALDRICH), distillato su NaH sotto argon;

stirene (polymerization grade) (ALDRICH), distillato a pressione ridotta su

CaH_2 .

I reattivi e/o solventi utilizzati che non compaiono nel precedente elenco, sono quelli di uso comune nella tecnica di laboratorio e su scala industriale e possono agevolmente essere rintracciati presso gli operatori commerciali specializzati nel settore. Nella conduzione delle procedure riportate negli esempi sono state osservate le modalità e precauzioni della pratica usuale, particolarmente la conduzione in atmosfera inerte e con solventi anidri delle reazioni con composti metallorganici.

Esempio Preparativo 1

In una serie di test atti a stabilire la riproducibilità della preparazione degli oligomeri mediante polimerizzazione vivente, è stato riscontrato un eccellente accordo fra il valore teorico del grado di polimerizzazione (moli di monomero/moli di iniziatore caricati) e il valore sperimentalmente misurato mediante le suddette tecniche di caratterizzazione. In una tipica preparazione di un oligomero con grado medio di polimerizzazione uguale a 6, 3,17 ml di una soluzione 1,5 M di t-butillitio (4,76 mmoli) in pentano vengono introdotti sotto agitazione in un provettone contenente 10 ml di esano anidro. Nella soluzione, raffreddata con un bagno di acqua e ghiaccio, vengono poi gocciolati 1,95 g (28,56 mmoli) di isoprene distillato fresco su NaH (Isoprene/Li = 6). Terminata l'aggiunta di isoprene si riporta a temperatura ambiente mantenendo la miscela sotto agitazione. La reazione di oligomerizzazione si completa rapidamente nel corso del riscaldamento. Una aliquota della soluzione viene prelevata e analizzata come sopra riportato. Si sono riscontrate unità monomeriche derivanti da polimerizzazione con addizione sia 1-4 che 1-2, secondo la distribuzione tipica della polimerizzazione anionica. È stato trovato un eccellente accordo (scarto medio inferiore al 10%) fra il valore teorico del grado di polimerizzazione (moli di monomero/moli di t-butillitio) e quello misurato.

Esempio preparativo 2

Operando in accordo con il suddetto esempio preparativo 1, 3,17 ml di una soluzione 1,5 M di t-butillitio (4,76 mmoli) in pentano, vengono introdotti sotto agitazione in un provettone contenente 10 ml di esano anidro. Nella soluzione, raffreddata con un bagno di acqua e ghiaccio, vengono poi aggiunti lentamente 1,95 g (28,56 mmoli) di isoprene (rapporto isoprene/Li = 6). Terminata l'aggiunta di isoprene, si riporta a temperatura ambiente mantenendo la miscela sotto agitazione. Si ottiene una soluzione di litio poliisoprenile con un grado di polimerizzazione medio circa uguale a 6. Alla soluzione viene aggiunta lentamente una sospensione di 0,9 g (2,14 mmoli) di $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ in 50 ml toluene. Si lascia sotto agitazione per 5 ore. Si filtra la soluzione su setto poroso G4. Si allontana poi il solvente per evaporazione sottovuoto ottenendo 2,3 g di solido ceroso di colore arancio, il quale, dopo caratterizzazione, è risultato essenzialmente costituito da un complesso $\text{Et(Ind)}_2\text{Zr(poliisoprenile)}_2$ avente un grado di polimerizzazione medio dell'isoprene di 6 (resa 84%), denominato "Complesso Zr(I6)_2 ".

Analisi elementare per $\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_6)_2\text{Zr}[(\text{C}_5\text{H}_8)_6\text{C}_4\text{H}_9]_2$ (peso molecolare 1279,2)

Teorico: Zr = 7,13 %

Trovato: Zr = 7,10 %

Esempio preparativo 3

La procedura in accordo con il precedente esempio preparativo 2 viene riprodotta operando con gli stessi reagenti nelle stesse proporzioni, ma utilizzando 1,8 g (4,28 mmoli) di $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ sospesi in circa 70 ml di toluene, invece di 0,9 g utilizzati precedentemente, in modo da ottenere al termine un complesso essenzialmente contenente un solo gruppo oligomerico insaturo. Si lascia sotto agitazione per 5 ore. Si filtra la soluzione su setto poroso G4. Si allontana poi il solvente per evaporazione sottovuoto ottenendo circa 3 g di un solido ceroso di colore arancio, il quale, dopo



PL

caratterizzazione, è risultato essenzialmente costituito da un complesso $\text{Et(Ind)}_2\text{Zr(poliisoprenile)Cl}$ avente un grado di polimerizzazione medio dell'isoprene di 6 (resa 84%), denominato "Complesso ZrI6 ".

Analisi elementare per $\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_6)_2\text{ZrCl}(\text{C}_5\text{H}_8)_6\text{C}_4\text{H}_9$ ($M_w = 848.8$)

Teorico: $\text{Zr} = 10,75 \%$, $\text{Cl} = 4.18\%$

Trovato: $\text{Zr} = 10,3 \%$, $\text{Cl} = 4,22\%$

Esempio preparativo 4

Operando con le stesse modalità in accordo con il suddetto Esempio Preparativo 1, 1,76 ml (3 mmoli) di una soluzione 1,7 M in pentano di t-butillitio vengono introdotti sotto agitazione in un provettone contenente 2,1 ml di cicloesano anidro e 0,6 ml (6 mmoli) di isoprene ($\text{isoprene/Li} = 2$). Dopo aver lasciato in agitazione per circa 2,5 ore, si aggiungono lentamente 0,567 g (1,35 mmoli) di $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ sospesi in circa 25 ml di toluene. La miscela acquista subito una colorazione colore arancio. Si lascia sotto agitazione per 5 ore. Si filtra in atmosfera inerte su setto poroso (G4), il filtrato viene evaporato sottovuoto ottenendo circa 0,83 g di un solido ceroso di colore arancio il quale, dopo caratterizzazione, è risultato essenzialmente costituito da un complesso $\text{Et(Ind)}_2\text{Zr(poliisoprenile)}_2$ avente un grado di polimerizzazione medio dell'isoprene di 2 (resa 84%), denominato "Complesso Zr(I2)_2 ".

Analisi elementare per $\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_6)_2\text{Zr}[(\text{C}_5\text{H}_8)_2\text{C}_4\text{H}_9]_2$ ($MW = 734$)

Teorico: $\text{Zr} = 12,4 \%$

Trovato: $\text{Zr} = 12,4 \%$

Esempio preparativo 5

Operando con le stesse modalità in accordo con il suddetto Esempio Preparativo 1, 5,1 ml (8 mmoli) di una soluzione 1,57 M in pentano di t-butillitio vengono introdotti sotto agitazione in un provettone contenente 13,6 ml di cicloesano anidro e 4

R

ml (40 mmoli) di isoprene (isoprene/Li = 5). Si lascia sotto agitazione per circa 3 ore. Alla soluzione vengono aggiunti lentamente 1,67 g (4 mmoli) di $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ (Li-R/Zr = 2) sospesi in toluene (circa 50 ml). La miscela acquista subito una colorazione colore arancio. Si lascia sotto agitazione per 5 ore. Si filtra in atmosfera inerte su setto poroso (G4), il filtrato viene evaporato sottovuoto ottenendo circa 3,9 g di un solido ceroso di colore arancio, il quale, dopo caratterizzazione, è risultato essenzialmente costituito da un complesso $\text{Et(Ind)}_2\text{Zr(poliisoprenile)}_2$ avente un grado di polimerizzazione medio dell'isoprene di circa 5 (resa 85%), denominato "Complesso Zr(I5)_2 ".

Analisi elementare per $\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_6)_2\text{Zr}[(\text{C}_5\text{H}_8)_5\text{C}_4\text{H}_9]_2$ (MW 1143)

Teorico: Zr = 7,98%

Trovato: Zr = 8.0 %

Esempio preparativo 6.

Operando con le stesse modalità in accordo con il suddetto Esempio Preparativo 1, 2,55 ml (4 mmoli) di una soluzione 1,57 M in pentano di t-butillitio vengono introdotti sotto agitazione in un provettone contenente 13,6 ml di cicloesano anidro e 4 ml (40 mmoli) di isoprene (isoprene/Li = 10). Si lascia sotto agitazione per circa 3 ore. Alla soluzione vengono aggiunti lentamente 0,84 g (2 mmoli) di $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$, sospesi in toluene (circa 30 ml). La miscela acquista subito una colorazione colore arancio. Si lascia sotto agitazione per 5 ore. Si filtra in atmosfera inerte su setto poroso (G4), il filtrato viene evaporato sottovuoto, ottenendo circa 3,13 g di un solido ceroso di colore arancio, il quale, dopo caratterizzazione, è risultato essenzialmente costituito da un complesso $\text{Et(Ind)}_2\text{Zr(poliisoprenile)}_2$ avente un grado di polimerizzazione medio dell'isoprene di 10 (resa 86%), denominato "Complesso Zr(I10)_2 ".

PC

Analisi elementare per $C_2H_4(C_9H_6)_2Zr[(C_5H_8)_{10}C_4H_9]_2$ (MW 1824)

Teorico: Zr = 5,00 %

Trovato: Zr = 4,93 %

Esempio preparativo 7

5,1 ml (8 mmoli) di una soluzione 1,57 M in pentano di t-butillitio vengono introdotti sotto agitazione in un provettone contenente 13,6 ml di cicloesano anidro e 4,58 ml (40 mmoli) di stirene distillato fresco su CaH_2 (stirene/Li = 5). Si lascia sotto agitazione per circa 3 ore. Alla soluzione vengono aggiunti lentamente 1,67 g (4 mmoli) di $Et(Ind)_2ZrCl_2$ (Li-R/Zr = 2) sospesi in toluene (circa 50 ml). La miscela acquista subito una colorazione colore arancio. Si lascia sotto agitazione per 5 ore. Si filtra in atmosfera inerte su setto poroso (G4), e il filtrato viene evaporato sottovuoto ottenendo circa 4,8 g di un solido ceroso colore rosso arancio, il quale, dopo caratterizzazione, è risultato essenzialmente costituito da un complesso $Et(Ind)_2Zr(polistirile)_2$ avente un grado di polimerizzazione medio dello stirene di 5 (resa 80%), denominato "Complesso $Zr(S5)_2$ ".

Analisi elementare per $C_2H_4(C_9H_6)_2Zr[(C_8H_8)_5C_4H_9]_2$ (MW 1503)

Teorico: Zr = 6.07 %

Trovato: Zr = 5.92 %

Esempio preparativo 8

Operando con le stesse modalità in accordo con il suddetto Esempio Preparativo 1, 5,1 ml (8 mmoli) di una soluzione 1,57 M in pentano di t-butillitio vengono introdotti sotto agitazione in un provettone contenente 13,6 ml di cicloesano anidro e 4 ml (40 mmoli) di isoprene distillato fresco su NaH (isoprene/Li = 5). Si lascia sotto agitazione per circa 3 ore. Alla soluzione vengono aggiunti lentamente 2,18 g (4 mmoli) di o-benzilidenbis-(η^5 -1-indenil)zirconio dicloruro [formula $C_6H_4CH_2(Ind)_2ZrCl_2$;

PZ

ottenuto in accordo con la procedura di sintesi riportata nell'esempio 1 del brevetto italiano N. 1298616 (assegnato alla Richiedente)] sospesi in circa 50 ml di toluene. Si lascia sotto agitazione per 5 ore. Si filtra in atmosfera inerte su setto poroso (G4), il filtrato viene poi evaporato sottovuoto ottenendo circa 4,27 g di un solido ceroso di colore arancio, il quale, dopo caratterizzazione, è risultato essenzialmente costituito da un complesso o-benzilidenbis-(η^5 -1-indenil)Zr(poliisoprenile)₂ avente un grado di polimerizzazione medio dell'isoprene di 5 (resa 84%), denominato "Complesso ZrBz(IS)₂".



Analisi elementare per $C_6H_4CH_2(C_9H_6)_2Zr[(C_5H_8)_5C_4H_9]_2$ (MW 1205)

Teorico: Zr = 7,57 %

Trovato: Zr = 7.38%

Esempio preparativo 9

1,65 ml (2,8 mmoli) di una soluzione 1,7 M di t-butillitio in pentano vengono introdotti sotto agitazione in un provettone contenente 2 ml di cicloesano anidro. Nella soluzione vengono poi gocciolati 0,38 g (5,6 mmoli) di isoprene mantenendo il tutto sotto agitazione. Alla soluzione viene poi aggiunta lentamente una soluzione ottenuta sciogliendo in 40 ml di toluene 0,6 g (2,8 mmoli) di bis(ciclopentadienil)titanio(III)cloruro [formula Cp_2TiCl ($Cp = C_5H_5$); preparato a partire da Cp_2TiCl_2 in accordo con la procedura riportata nella pubblicazione "Inorganic Synthesis", vol. 21, p 84]. Si lascia sotto agitazione per 2 ore. La colorazione cambia dal rosso al viola-porpora. Si filtra la soluzione su setto poroso G4 e poi si allontana il solvente per evaporazione sottovuoto ottenendo 1 g di solido di colore viola-porpora, il quale, dopo caratterizzazione, è risultato essenzialmente costituito dal complesso bis-(η^5 -ciclopentadienil)Ti(poliisoprenile) avente un grado di polimerizzazione medio dell'isoprene di 2, denominato "Complesso TiI2".

Analisi elementare per $\text{Cp}_2\text{Ti}[(\text{C}_5\text{H}_8)_2\text{C}_4\text{H}_9]$ (MW = 371):

Teorico: Ti = 12,9%

Trovato: Ti = 12,8 %

Esempio preparativo 10

3,2 ml di una soluzione 1,5 M di t-butillitio (4,8 mmoli) in pentano vengono introdotti sotto agitazione in un provettone contenente 3,4 ml di cicloesano anidro. Nella soluzione vengono poi gocciolati 0,655 g (9,6 mmoli) di isoprene mantenendo il tutto sotto agitazione. Alla soluzione vengono aggiunti lentamente 0,55 g (2,2 mmoli) di Cp_2TiCl_2 come soluzione in 25 ml di toluene. Si lascia sotto agitazione per tutta la notte a temperatura ambiente. La colorazione cambia dal rosso al viola porpora. Si filtra la soluzione su setto poroso G4 e poi si allontana il solvente per evaporazione sottovuoto, ottenendo 0,8 g di solido di colore viola-porpora, il quale, dopo caratterizzazione, è risultato essenzialmente costituito dal complesso bis- $(\eta^5\text{-ciclopentadienil})\text{Ti}(\text{poliisoprenile})$ avente un grado di polimerizzazione medio dell'isoprene di 2, essenzialmente analogo al Complesso TiI_2 ottenuto in accordo con il precedente esempio preparativo 9. Da misure mediante EPR è stato determinato che il titanio si trova tutto nello stato di ossidazione (III). Si ritiene che nel corso della reazione di preparazione, il titanio si riduca dallo stato di ossidazione (IV) allo stato (III) per β -eliminazione, in analogia a quanto generalmente già noto per i complessi ciclopentadienilici dialchilici di titanio.

Analisi elementare per $\text{Cp}_2\text{Ti}[(\text{C}_5\text{H}_8)_2\text{C}_4\text{H}_9]$ (MW = 371):

Teorico: Ti = 12,89%

Trovato: Ti = 12,79 %

Esempio preparativo 11

3,2 ml (4,8 mmoli) di una soluzione 1,5 M di t-butillitio in pentano vengono

introdotti sotto agitazione in un provettone contenente 3,4 ml di cicloesano anidro. Nella soluzione vengono poi gocciolati 0,655 g (9,6 mmoli) di isoprene, mantenendo il tutto sotto agitazione. Alla soluzione, raffreddata con un bagno di acqua e ghiaccio a circa 0 °C e riparata dalla luce con un foglio di alluminio, vengono aggiunti lentamente 0,55 g (2,2 mmoli) di Cp_2TiCl_2 sciolti in 25 ml di toluene. Si lascia sotto agitazione per tutta la notte. La colorazione cambia dal rosso al marrone scuro. Si filtra la soluzione su setto poroso G4 e poi si allontana il solvente per evaporazione sottovuoto, ottenendo 0,9 g di solido ceroso di colore bruno, il quale, dopo caratterizzazione mediante EPR e ^1H NMR, è risultato costituito prevalentemente da un complesso bis- $(\eta^5\text{-ciclopentadienil})\text{Ti(IV)}(\text{poliisoprenile})_2$, con circa il 5% del corrispondente complesso di Ti(III), in cui il gruppo poliisoprenile ha un grado di polimerizzazione medio dell'isoprene di 2.

La conduzione della reazione a bassa temperatura e con fotoschermatura ha consentito di inibire la reazione di β -eliminazione, ottenendo in prevalenza il desiderato complesso di Ti(IV).

Analisi elementare: Ti = 8,7%)

Analisi EPR: Ti(III) = 5%

Esempio preparativo 12

3,35 ml (5,7 mmoli) di una soluzione 1,7 M di t-butillitio in pentano vengono introdotti sotto agitazione in un provettone contenente 4 ml di cicloesano anidro. Nella soluzione vengono poi gocciolati 0,78 g (11,4 mmoli) di isoprene, mantenendo il tutto sotto agitazione. Alla soluzione vengono aggiunti lentamente 0,55 g (1,9 mmoli) di (pentametil- η^5 -ciclopentadienil)titanio(IV) triclورو [formula Cp^*TiCl_3 , ($\text{Cp}^* = \text{C}_5(\text{CH}_3)_5$)] sciolti in 15 ml di toluene. Si lascia sotto agitazione per tutta la notte. Si filtra la soluzione su setto poroso G4 e poi si allontana il solvente per

PC

evaporazione sottovuoto, ottenendo 1,3 g di solido di colore bruno, il quale, dopo caratterizzazione, è risultato essenzialmente costituito dal complesso tris-(Cp*)Ti(poliisoprenile)₃, avente un grado di polimerizzazione medio dell'isoprene di 2, denominato "Complesso Ti(I2)₃".

Analisi elementare per Cp*Ti[(C₅H₈)₂C₄H₉]₃ (MW = 763):

Teorico: Ti = 6,27%

Trovato: Ti = 6 %

Esempio 1: polimerizzazione di etilene

Tutte le operazioni preparative per la conduzione delle prove di polimerizzazione, in questo esempio e nei successivi, vengono condotte in recipienti in cui è stato praticato il vuoto intervallato da tre lavaggi con azoto per almeno due ore ed in atmosfera di azoto; il solvente di reazione (toluene o eptano) è stato distillato su sodio metallico e conservato su setacci molecolari, tutti gli altri reagenti sono stati utilizzati tal quali.

In una autoclave in acciaio dal volume di 1 l, lavata con una soluzione di alluminotriisobutile in toluene e seccata a caldo sotto vuoto, vengono caricati sotto flusso d'azoto, 500 ml di toluene anidro e 0,75 mmoli di TIBAL come scavenger di impurezze. Si termostata il tutto a 50°C e, a questo punto sotto flusso di azoto si introducono 10 ml di soluzione toluenica contenente $2.5 \cdot 10^{-3}$ mmoli di "Complesso Zr(I2)₂", preparato in accordo con il precedente esempio preparativo 4 e $2,5 \cdot 10^{-3}$ mmoli (2,3 mg) di B(C₆F₅)₄CPh₃. Pochi minuti dopo l'introduzione della composizione catalitica, si pressurizza l'autoclave a 80 KPa con etilene mantenendo la pressione costante per 30 minuti. Si depressurizza quindi l'autoclave e si blocca la polimerizzazione con metanolo. Il polimero viene recuperato per precipitazione in 2 litri di metanolo acidificato con acido cloridrico, filtrazione ed essiccamento in vuoto a 40°C

PC

per circa 8 ore. Si ottengono 50 g di polietilene avente peso molecolare medio numerale (M_n) di 95000 e peso molecolare medio ponderale (M_w) di 200000, con una dispersione media $MWD = M_w/M_n$ di 2,1.

Esempio 2: polimerizzazione di etilene

In un reattore in vetro dal volume di 250 ml, munito di agitatore magnetico e termostato a 50 °C, si introducono 98,5 ml di toluene contenenti 1 mmole/l di TIBA con funzione di scavenger di impurezze. Si introducono poi sotto flusso di azoto 10 ml di una soluzione toluenica, contenente $1,5 \cdot 10^{-3}$ mmoli di "Complesso $Zr(I_2)_2$ " e $1,5 \cdot 10^{-3}$ mmoli (0,71 mg) di 1,2,3,4,5,6,7,8-ottafluoro-9-(pentafluorofenil)fluorene (PFF), preparato come descritto nell'esempio 8 della citata domanda di brevetto europeo pubblicazione Nr. 1.013.675.

Si pressurizza a 50 KPa (rel.) con etilene e si mantiene la miscela in agitazione per 60 minuti a 50 °C, alimentando continuamente etilene per mantenere la pressione costantemente al valore iniziale. Al termine, si depressurizza il reattore e si introducono 5 ml di metanolo per terminare la polimerizzazione e disattivare il catalizzatore. Il polimero viene recuperato per precipitazione in 400 ml di metanolo acidificato con acido cloridrico, filtrazione ed essiccamento in vuoto a 40°C per circa 8 ore. Si ottengono 15 g di polietilene avente $M_w = 186000$, $M_n = 77200$, $MWD = 2,4$.

Esempio 3: copolimerizzazione etilene/1-esene

Viene preparata separatamente una soluzione della composizione catalitica secondo la presente invenzione, sciogliendo in 53 ml di toluene anidro 61 mg (0,048 mmoli) di "Complesso TiI_2 " preparato secondo il precedente esempio preparativo 9, e aggiungendo a questa miscela, a temperatura ambiente, 44 mg (0,048 mmoli) di $B(C_6F_5)_4CPh_3$ in modo che il rapporto atomico B/Zr sia circa uguale a 1. La soluzione così preparata viene fatta maturare lasciandola in agitazione per 10 minuti a temperatura



ambiente, prima di essere introdotta nella miscela di polimerizzazione.

In una autoclave BUCHI con reattore in vetro dal volume di 2 litri, munita di agitatore ad elica e camicia termostatica, e mantenuta in vuoto per almeno due ore inframmezzato da tre lavaggi con azoto, vengono caricati 900 ml di toluene (precedentemente distillato su sodio metallico), 60 ml di 1-esene (precedentemente distillato su calcio idruro, CaH_2) e 1,5 mmoli di TIBAL come scavenger di impurezze. Si pressurizza con etilene a 0,2 MPa, si scalda a 40 °C e si depressurizza nuovamente.

Si introducono quindi, in corrente di etilene, 1,1 ml della composizione catalitica preparata come sopra. Si porta nuovamente l'autoclave in pressione a 20 KPa con etilene e si conduce la polimerizzazione per 30 minuti, termostatando a 40 °C e alimentando continuamente etilene in modo da mantenere la pressione costante per tutta la durata della prova. Al termine, si interrompe la reazione mediante aggiunta di 5 ml di metanolo acidificato con acido cloridrico, si depressurizza e si recupera il polimero mediante precipitazione con 3 litri di metanolo acidificato e successivi lavaggi con acetone. Dopo asciugatura si ottengono 10 g di un co-polimero etilene/1-esene (LLDPE, attività 10 kg/mol Ti) avente le seguenti caratteristiche:

peso molecolare medio numerale (M_n) 123.000 e ponderale (M_w) 330.000,

distribuzione dei pesi molecolari ($MWD = M_w/M_n$): 2,7

unità monomeriche derivate da 1-esene (1-esene inserito): 8%

prodotto di reattività dei monomeri ($r_1 \cdot r_2$): 0,64

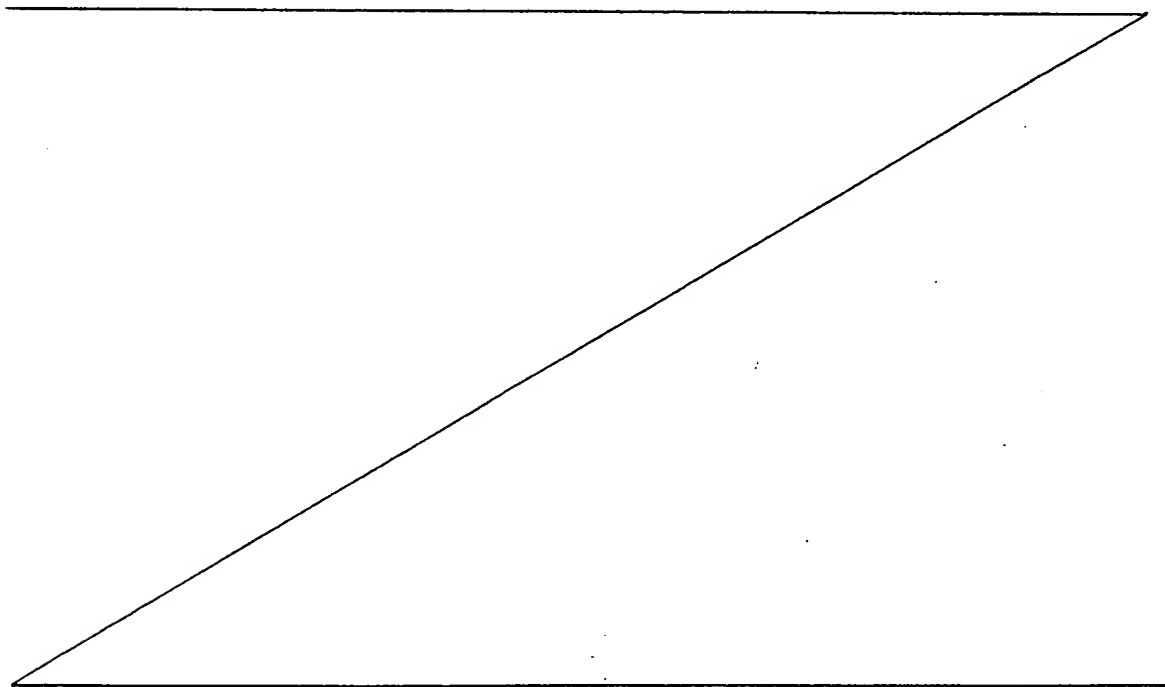
Esempio 4: Polimerizzazione di etilene con catalizzatore preparato 6 mesi prima e conservato in frigo.

In una autoclave in acciaio dal volume di 1 litro, lavata con una soluzione di alluminotriisobutile in toluene e seccata a caldo sotto vuoto, vengono caricati sotto flusso d'azoto, 500 ml di toluene anidro e 0,75 mmoli di TIBAL come scavenger di

fl

impurezze. Si termostata il liquido a 50°C e si introducono sotto flusso di azoto 10 ml di soluzione toluenica contenente $2.5 \cdot 10^{-3}$ mmoli di "Complesso $Zr(I_2)_2$ " invecchiato, preparato in accordo con il precedente esempio preparativo 4 e conservato in frigo a +5°C per sei mesi. Si aggiungono quindi $2.5 \cdot 10^{-3}$ mmoli (2,3 mg) di $B(C_6F_5)_4CPh_3$ e si pressurizza l'autoclave a 80 KPa (rel) con etilene, mantenendo la pressione costante per i successivi 30 minuti mediante alimentazione continua di etilene. Alla fine si depressurizza l'autoclave e si blocca la polimerizzazione con metanolo. Il polimero viene recuperato per precipitazione, versando la miscela di polimerizzazione in 2 litri di metanolo acidificato con acido cloridrico e mantenuto sotto forte agitazione. Dopo filtrazione ed essiccamento in vuoto a 40°C per circa 8 ore, si ottengono 48 g di polietilene avente $M_n = 95300$, $M_w = 195000$ e $MWD = 2,05$.

Altre forme di attuazione e varianti della presente invenzione, diverse da quelle sopra specificatamente descritte ed esemplificate, sono comunque possibili e accessibili al tecnico dell'arte.



02

RIVENDICAZIONI

1. Composizione catalitica per la (co)polimerizzazione di etilene e delle altre α -olefine, comprendente i due seguenti componenti in contatto tra loro, o il prodotto della loro reazione:

- (i) un complesso metallocenico di un metallo M del gruppo 4 della tavola periodica, comprendente almeno un gruppo η^5 -ciclopentadienilico e almeno un gruppo organico idrocarbिलico insaturo R', legati al metallo M;
- (ii) un attivatore ionizzante costituito da almeno un composto organico o metallorganico capace di reagire con detto complesso metallocenico (i) in modo da formare su di esso una carica ionica positiva mediante estrazione di un anione di un gruppo organico idrocarbिलico insaturo e formazione di un anione non-coordinante avente carica ionica delocalizzata;

caratterizzata dal fatto che detto gruppo idrocarbिलico insaturo R' ha la seguente formula (II):



in cui:

- A rappresenta una qualsiasi unità monomerica derivata da un gruppo vinilaromatico polimerizzabile mediante polimerizzazione anionica, avente da 6 a 20 atomi di carbonio;
- D rappresenta una qualsiasi unità monomerica derivata da una diolefina coniugata polimerizzabile mediante polimerizzazione anionica, avente da 4 a 20 atomi di carbonio;
- U rappresenta una qualsiasi generica unità monomerica opzionale derivata da un composto insaturo co-polimerizzabile con una qualsiasi

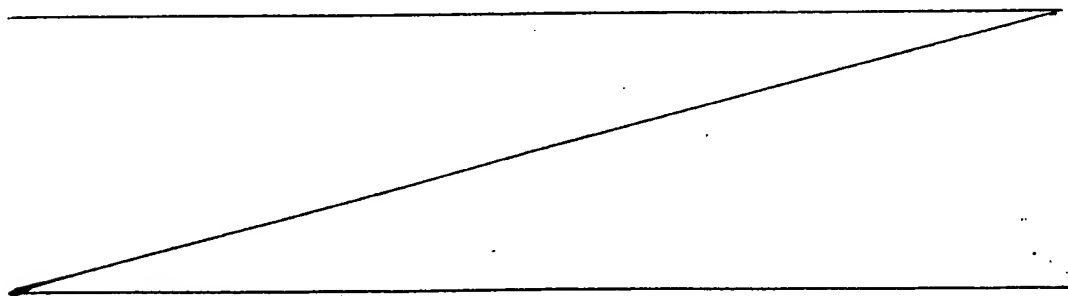
R

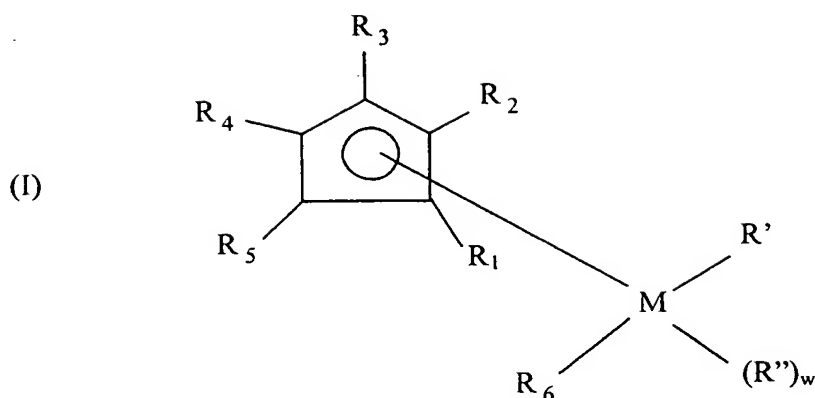
delle suddette diolefine coniugate D o composti vinilaromatici A;

- R^1 rappresenta idrogeno oppure un gruppo idrocarbilico avente da 1 a 20 atomi di carbonio,
- ciascun indice "x" e "y" può essere indipendentemente zero o un numero intero, purchè la somma $(x + y)$ sia uguale o maggiore di 2;
- "z" può essere zero oppure un numero intero compreso tra 1 e 20.



2. Composizione catalitica secondo la rivendicazione 1, in cui detto componente attivatore (ii) è scelto tra i composti appartenenti ad uno dei seguenti quattro tipi:
 - I) composti organometallici ossigenati dei metalli dei gruppi 13 o 14 della tavola periodica,
 - II) composti organometallici ionici non-coordinanti,
 - III) acidi di Lewis non coordinanti, e
 - IV) composti ciclopentadienilici polifluorurati.
3. Composizione catalitica secondo una delle rivendicazioni 1 o 2, in cui detta somma $(x + y)$ è compresa tra 2 e 50.
4. Composizione catalitica secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 3, in cui detto componente (ii) è scelto tra i composti dei tipi II), III) e IV).
5. Composizione catalitica secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 4, in cui detto complesso metallocenico nel componente (i) è rappresentabile mediante la seguente formula (I):





in cui:

- M è un metallo scelto tra titanio, zirconio e afnio, preferibilmente tra titanio e zirconio, legato coordinativamente ad un primo gruppo η^5 -ciclopentadienilico;
 - R' è come precedentemente definito nella rivendicazione 1;
 - R'' rappresenta un gruppo opzionale legato al metallo M , costituito da un radicale organico o inorganico avente carattere anionico, diverso da ciclopentadienile o ciclopentadienile sostituito;
 - ciascuno dei gruppi R_1 , R_2 , R_3 , R_4 e R_5 rappresenta, indipendentemente l'uno dall'altro, un atomo o un radicale legato a detto primo gruppo η^5 -ciclopentadienilico, ed è scelto tra idrogeno o un qualsiasi altro adatto sostituyente organico o inorganico di detto gruppo ciclopentadienilico;
 - R_6 rappresenta un qualsiasi altro adatto gruppo organico o inorganico avente carattere anionico, legato al metallo M ;
 - " w " assume il valore 0 o 1 secondo che il gruppo R'' sia assente o presente in formula (I).
6. Composizione catalitica secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detto metallo M è scelto tra titanio e zirconio.

7. Composizione catalitica secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detto metallo M è zirconio nello stato di ossidazione + 4.
8. Composizione catalitica secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui dette unità monomeriche di tipo D in formula (II) sono derivate da 1,3-diolefine aventi da 4 a 20 atomi di carbonio.
9. Composizione catalitica secondo la rivendicazione 8, in cui detta 1,3-diolefina è scelta tra 1,3-butadiene, isoprene, 1,3-pentadiene, 2-metil-1,3-pentadiene, 1,3-esadiene.
10. Composizione catalitica secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui dette unità monomeriche di tipo A in formula (II) sono derivate da composti vinilaromatici idrocarbilici aventi da 8 a 15 atomi di carbonio.
11. Composizione catalitica secondo la rivendicazione 10, in cui detto composto vinilaromatico è scelto tra stirene, alfa-metilstirene, p-metilstirene, vinilnaftalene.
12. Complesso metallocenico secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui la somma degli indici ($x + y + z$) in formula (II) è compresa tra 2 e 15.
13. Complesso metallocenico secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui, in formula (II), "z" è uguale a 0.
14. Composizione catalitica secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 1 a 10, in cui, in formula (II), "x" e "z" sono entrambi uguali a 0 e detto gruppo R' è costituito da un oligomero di un diene coniugato D avente un grado medio di polimerizzazione da 2 a 15.
15. Composizione catalitica secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detto gruppo R^I in formula (II) rappresenta un gruppo alifatico, cicloalifatico,

64

aromatico o alchilaromatico avente da 2 a 10 atomi di carbonio, preferibilmente scelto tra ter-butile, n-butile, isopropile, n-esile, cicloesile, benzile, fenile e toluile.

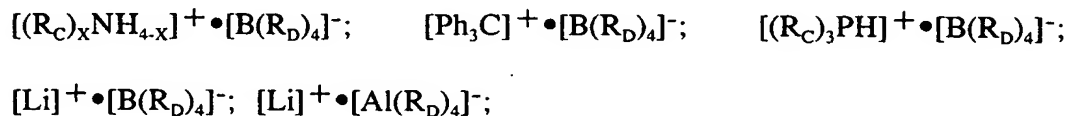
16. Composizione catalitica secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 5 a 15, in cui, nel complesso di formula (I), entrambi detti gruppi R' e R'' sono indipendentemente gruppi oligomerici di formula (II), preferibilmente aventi essenzialmente la stessa formula.
17. Composizione catalitica secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 5 a 16, in cui, nel complesso di formula (I), detto gruppo R₆ è legato "a ponte" a detto primo gruppo ciclopentadienilico, per formare complessivamente una struttura ciclica comprendente il metallo M.
18. Composizione catalitica secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 5 a 16, in cui, nel complesso di formula (I), detto gruppo R₆ rappresenta un secondo gruppo ciclopentadienilico η^5 -coordinato al metallo M.
19. Composizione catalitica secondo la rivendicazione 18, in cui detti primo e secondo gruppo ciclopentadienilico sono uguali tra loro.
20. Composizione catalitica secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 5 a 19, in cui detto complesso di formula (I) comprende tre gruppi oligomerici di formula (II), oltre a detto primo gruppo η^5 -ciclopentadienilico.
21. Composizione catalitica secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detto attivatore (ii) è un composto di organoossigenato oligomerico o polimerico di alluminio.
22. Composizione catalitica secondo la rivendicazione 21, in cui detto attivatore (ii) è un alluminossano polimerico comprendente in ciascuna molecola da 4 a 70 unità ripetitive aventi la seguente formula (VI):



in cui R_7 è un gruppo C_1 - C_6 alchile, preferibilmente metile.

23. Composizione catalitica secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 2 a 20, in cui detto attivatore (ii) è un composto di tipo II) costituito da un composto organometallico ionico di un metallo M' scelto tra boro, alluminio o gallio, e preferibilmente di boro.

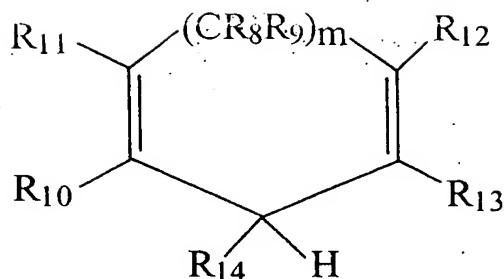
24. Composizione catalitica secondo la rivendicazione 23, in cui detto attivatore (ii) è un composto o una miscela di composti aventi una delle seguenti formule generali,



in cui il deponente "x" è un numero intero compreso tra 0 e 3, ciascun gruppo R_C rappresenta indipendentemente un radicale alchilico o arilico avente da 1 a 10 atomi di carbonio e ciascun gruppo R_D rappresenta indipendentemente un radicale arilico parzialmente o, meglio, totalmente fluorurato, avente da 6 a 20 atomi di carbonio.

25. Composizione catalitica secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 1 a 20, in cui detto attivatore ionizzante (ii) è un forte acido di Lewis, preferibilmente scelto tra i triarilborani.
26. Composizione catalitica secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 1 a 20, in cui detto attivatore ionizzante (ii) comprende almeno un composto organico fluorurato avente la seguente formula (VII):
-
-





(VII)

in cui:

- ciascun gruppo R_i (con 'i' numero intero da 10 a 14), R₈ e R₉ è un sostituito del ciclo diinsaturo scelto indipendentemente tra idrogeno, fluoro e un gruppo idrocarbिलico alifatico o aromatico, fluorurato o non fluorurato, avente da 1 a 20 atomi di carbonio, eventualmente unito ad un diverso gruppo R_i idrocarbिलico ad esso adiacente per formare un ulteriore ciclo condensato con detto ciclo diinsaturo,
- con la condizione che almeno tre, preferibilmente almeno quattro, dei gruppi R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ o R₁₃, siano scelti, indipendentemente l'uno dall'altro nel gruppo costituito da:

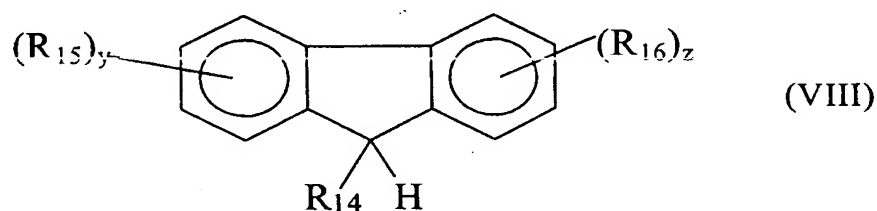
- fluoro, oppure
- un gruppo alchilico fluorurato di formula -CF(R'₁R'₂), oppure
- un gruppo arile fluorurato Ar_F sostituito sull'anello aromatico con almeno due gruppi scelti tra fluoro, un gruppo -CF(R'₁R'₂) come sopra definito o un diverso gruppo Ar_F, oppure
- un gruppo vinile fluorurato V_F sostituito su almeno due posizioni del doppio legame con gruppi scelti tra fluoro, un gruppo -CF(R'₁R'₂) o un gruppo Ar_F come sopra definiti;

in cui ciascun gruppo R'₁ o R'₂ può assumere uno qualsiasi dei suddetti significati dei gruppi R_i e almeno uno di essi è fluoro, o alchile

fluorurato almeno in posizione 1, o un arile fluorurato Ar_F come sotto definito, oppure un gruppo vinile fluorurato V_F come sotto definito; e

- "m" può assumere i valori di 1 o 0, e precisamente, è 1 quando è presente detto gruppo $-CR_8R_9-$ e detto ciclo diinsaturo comprende 6 atomi di carbonio, mentre è 0 nel caso preferito in cui detto gruppo $-CR_8R_9-$ è sostituito da un legame covalente e detto ciclo diinsaturo comprende 5 atomi di carbonio.

27. Composizione catalitica secondo la rivendicazione 26, in cui "m", in detto composto organico fluorurato di formula (VII), è uguale a 0.
28. Composizione catalitica secondo le rivendicazioni 26 o 27, in cui detto composto di formula (VII) è un composto fluorenilico fluorurato avente la seguente formula (VIII):



in cui:

- R_{14} assume lo stesso significato definito per i composti di formula (VII);
- "x" è un numero intero da 1 a 4 ;
- "y" è un numero intero da 1 a 4 ;
- i gruppi R_{15} e R_{16} sono, all'occorrenza, indipendentemente l'uno dall'altro, sostituenti di ciascun atomo di idrogeno del rispettivo anello aromatico in una o più delle quattro posizioni disponibili, e sono scelti tra, fluoro o un gruppo idrocarbilico alifatico o aromatico, fluorurato o non fluorurato, avente da 1 a 20 atomi di carbonio, eventualmente unito ad un

R

diverso gruppo idrocarbilico R_{15} o, rispettivamente, R_{16} a formare un ulteriore ciclo,

con la condizione che almeno 3, preferibilmente almeno 4, dei detti gruppi R_4 , R_{15} e R_{16} , siano scelti, indipendentemente l'uno dall'altro, nel gruppo costituito da:

- fluoro, oppure
- un gruppo alchilico fluorurato di formula $-CF(R'_1R'_2)$, in cui ciascun gruppo R'_1 o R'_2 può assumere uno qualsiasi dei suddetti significati dei gruppi R_i e almeno uno di essi è fluoro, o alchile fluorurato almeno in posizione 1, o un arile fluorurato Ar_F come sotto definito, oppure un gruppo vinile fluorurato V_F come sotto definito, oppure
- un gruppo arile fluorurato Ar_F sostituito sull'anello aromatico con almeno due gruppi scelti tra fluoro, un gruppo $-CF(R'_1R'_2)$ come sopra definito o un diverso gruppo Ar_F , oppure
- un gruppo vinile fluorurato V_F sostituito su almeno due posizioni del doppio legame con gruppi scelti tra fluoro, un gruppo $-CF(R'_1R'_2)$ o un gruppo Ar_F come sopra definiti.

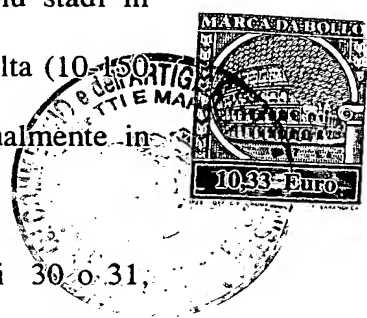
29. Composizione catalitica secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 26 a 28, in cui detto composto organico fluorurato avente formula (VII) o formula (VIII) in detto attivatore (ii), è aggiunto alla composizione catalitica in rapporto molare compreso tra 1 e 10, rispetto alle moli di complesso metallocenico (i).

30. Procedimento per la (co)polimerizzazione di almeno α -olefina, caratterizzato dal fatto che detta α -olefina è fatta (co)polimerizzare, nelle opportune condizioni di polimerizzazione, in presenza di una composizione catalitica

PC

secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 1 a 29.

31. Procedimento secondo la rivendicazione 30, in cui detta α -olefina è fatta (co)polimerizzare sia in continuo che in discontinuo, in uno o più stadi in opportuni reattori, a bassa (0,1-1,0 MPa), media (1,0-10 MPa) o alta (10-150 MPa) pressione, a temperature comprese tra 20 e 240°C, eventualmente in presenza di un diluente inerte.
32. Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni 30 o 31, caratterizzato dal fatto di essere condotto in soluzione o sospensione in un adatto mezzo liquido inerte costituito da un idrocarburo alifatico o cicloalifatico avente da 3 a 15 atomi di carbonio, o da una miscela di detti.
33. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 30 o 31, in cui detta α -olefina è fatta polimerizzare in fase gas, a pressioni da 0,5 a 5 MPa e temperature da 50 a 150 °C, e detta composizione catalitica comprende almeno uno dei componenti (i) o (ii) supportati su un solido inerte.
34. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 30 o 33, per la (co)polimerizzazione di etilene.
35. Procedimento secondo la rivendicazione 34, in cui etilene è fatto co-polimerizzare con almeno una seconda α -olefina avente da 3 a 10 atomi di carbonio.
36. Procedimento secondo la rivendicazione 34, in cui, in aggiunta a detta seconda α -olefina, viene fatto co-polimerizzare con etilene un diene non-coniugato, alifatico o aliciclico, avente da 5 a 20 atomi di carbonio.
37. Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 30 a 35, in cui detta composizione catalitica è preparata separatamente e successivamente posta in contatto con detta almeno una α -olefina.



- ①
38. Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 30 a 37, in cui detta composizione catalitica è preparata ponendo in contatto, nelle adatte proporzioni, i detti componenti (i) e (ii) direttamente nell'ambiente di polimerizzazione.
39. Procedimento secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 30 a 38, per l'ottenimento di polietilene lineare ad alta, media o bassa densità.

MILANO 27 SET. 2002

PC

PC

Il Mandatario Dott. Paolo CIONI

